

ALKYLSUBSTITUIERTE $[4n]$ ANNULENE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

CLAUS HAACKE

aus Endbach

Marburg/Lahn 1977

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

ALKYLSUBSTITUIERTE $[4n]$ ANNULENE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie

der

Philipps-Universität Marburg/Lahn



von

CLAUS HAACKE

aus Endbach

Marburg/Lahn 1977

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der PHILIPPS-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am: 25. 4. 1977

Tag der mündlichen Prüfung am: 4. 5. 1977

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Maier

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Perst

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1974 bis
Oktober 1976 im Fachbereich Chemie der PHILIPPS-Universität
Marburg/Lahn angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Maier, möchte
ich für die Stellung des Themas sowie für seine Hilfe durch
Hinweise und Anregungen sehr herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung.	Seite
1.	Theoretische Voraussagen	3
2.	Bisherige Ergebnisse	5
3.	Problemstellung	7
3.1	Stabilisierung von Cyclobutadienen durch Charge-transfer-Wechselwirkung	7
3.2	Stabilisierung von Cyclobutadienen durch sterische Hinderung	8
3.3	Auswirkung von sterischer Hinderung auf das Cyclooctatetraen-Ringsystem	9
B.	Allgemeiner Teil.	
1.	Tetramethyl-cyclobutadien	
1.1	Vorbemerkung	12
1.2	Synthese von Photovorstufe <u>19</u>	13
1.3	Photofragmentierung von Anhydrid <u>19</u>	14
1.4	Diskussion der Ergebnisse	16
2.	Di-tert.-butyl-cyclobutadiene	
2.1	1-Methyl-2.3-di-tert.-butyl-cyclobutadien (<u>23</u>)	
2.1.1	Vorbemerkung	17
2.1.2	Tieftemperatur-Belichtung von 2-Methyl-3.4-di-tert.-butyl-cyclopentadienon (<u>22</u>)	
2.1.2.1	Spektroskopische Studien	18
2.1.2.2	Präparative Matrix-Bestrahlungen	21
2.1.3	Belichtung von 2-Methyl-4.5-di-tert.-butyl-cyclopentadienon (<u>24</u>)	23
2.1.4	Bestrahlung von Anhydrid <u>48</u>	23
2.2	1.2-Di-tert.-butyl-cyclobutadien (<u>30</u>)	
2.2.1	Vorbemerkung	24
2.2.2	Darstellung von Anhydrid <u>28</u>	25
2.2.3	Photospaltung von Anhydrid <u>28</u>	26
2.3	Diskussion der Ergebnisse	27

	Seite
<u>3. Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraene</u>	
3.1 Vorbemerkung	28
3.2 Darstellung der Cyclooctatetraene	29
3.3 Konstitutionsbeweis für das 1.2.5.6-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen (35)	30
3.4 Untersuchung von Bindungsverschiebungen	33
3.5 Thermische Umwandlung der Cyclooctatetraene in Dihydropentalene	
3.5.1 1.2.5.6-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen (35)	35
3.5.2 1.2.4.5-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen (36)	38
3.5.3 1.3.5.7-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen (34)	39
3.6 Diskussion der Ergebnisse	39
<u>C. Zusammenfassung.</u>	40
<u>D. Experimenteller Teil.</u>	42
<u>E. Spektren.</u>	62
<u>F. Literatur.</u>	74

So stehen neben den MINDO/3-Studien von DEWAR¹⁾, der das rechteckige Singulett-Cyclobutadien als stabilste Form, gefolgt vom quadratischen Triplet und dem quadratischen Singulett als instabilste Form vorstellte (Abb. 1 und 2), die gegensätzlichen Rechnungen von POPLE²⁾, der zwar auch das quadratische Singulett als instabilste Form ansieht, jedoch den geringsten Energieinhalt dem quadratischen Triplet zuschreibt. DEWARS Rechnungen gehen dabei in die gleiche Richtung wie

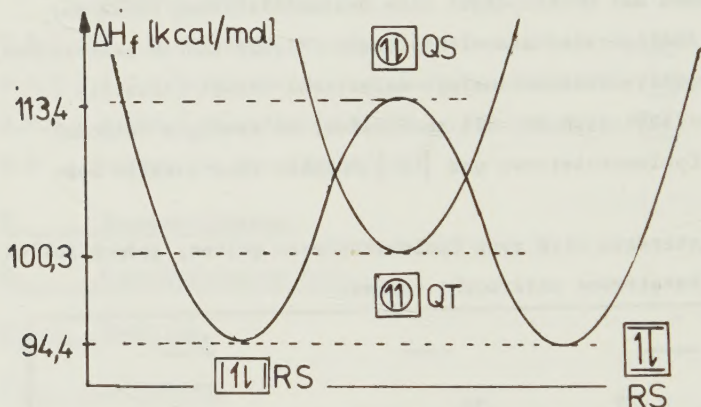


Abb. 2: Energieinhalte der verschiedenen Cyclobutadiene (DEWAR¹⁾)

einige ältere Arbeiten, die mittels der VALENCE-BOND-Methode³⁾ und AB-INITIO-Rechnungen (ALLINGER⁴⁾) ebenfalls einen Singulett-Grundzustand fordern.

BORDEN⁵⁾ verlangt unter der Berücksichtigung von Konfigurations-Wechselwirkungen einen quadratischen bzw. "effektiv quadratischen" Singulett-Zustand als stabilste Form, er gibt zudem ein überzeugenderes Argument für zwei widersprüchliche Beobachtungen - hier stereospezifische Additionsreaktionen (sprechen für Singulett), dort drei IR-Absorptionen (geben einem Quadrat den Vorzug) - als DEWAR es liefert. Dieser erklärt, daß das unter Matrixbedingungen (Argon, 8K) erzeugte Molekül als quadratisches Triplet vorliegt und erst bei höheren Temperaturen die Barriere von 3,5 kcal/mol zum rechteckigen Singulett überqueren kann.

2. Bisherige Ergebnisse.

Von den untersuchten Cyclobutadienen verdienen drei Vertreter besonderes Interesse:

1 als unsubstituierter Grundkörper, 2 als symmetrisch substituiertes



1



2

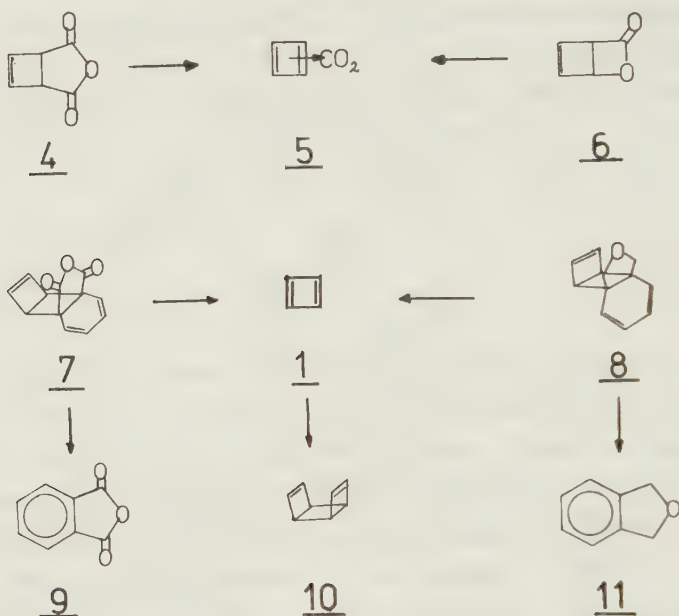


3

Derivat und 3 als das Molekül mit der höchsten bisher erreichbaren Zahl sperriger Substituenten. Diese letzte Substanz 3, das einzige bei Raumtemperatur stabile monocyclische Cyclobutadien, wurde von ALZÉRRECA⁹⁾ kürzlich hergestellt. Das Tetramethylderivat 2 ist aus 1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid durch Matrix-photolyse zu erhalten¹⁰⁾. Anhand der Untersuchungen, die im Zusammenhang mit der Spaltung der Substanzen 4, 6, 7 und 8^{6-8,11,12)} durchgeführt wurden, kann der aktuellste Stand der Cyclobutadienchemie aufgezeigt werden: sowohl bei der Spaltung von 4 als auch von 6 in der Argon-Matrix beobachtet man ein IR-Spektrum, welches von einem Cyclobutadien-CO₂-Komplex herrührt¹²⁾.

Der Übergang zu den Photovorstufen 7 und 8, die kein CO₂, sondern Phthalsäureanhydrid (9) und Phthalan (11) abspalten, zeigt dies: die für komplex gebundenes CO₂ sprechende Linie bei 650 cm⁻¹ fehlt jetzt¹¹⁾. Allerdings wird mit Phthalsäureanhydrid ein Komplex 12 gebildet: die Cyclobutadien-Linien 1240 cm⁻¹ und 570 cm⁻¹ sind im Vergleich zu den Absorptionen, die man bei der Spaltung von 8 erhält, sehr breit und strukturiert, und Phthalsäureanhydrid zeigt andere Valenzschwingungsbanden im Bereich der Anhydridgruppe als authentisches Vergleichsmaterial. Phthalan bildet keinen Komplex vom Typ 13, da

ihm die Acceptoreigenschaften fehlen. Einen weiteren Beweis für den Komplex 12 liefert das UV-Spektrum nach kurzer Matrix-Belichtung:



Es tritt ein breites Maximum bei 375 nm auf, welches beim Aufwärmen von 8K auf 37 K verschwindet¹¹⁾. Zweierlei wird durch diese Ergebnisse deutlich: die Ableitung einer quadratischen Geometrie aus den beiden

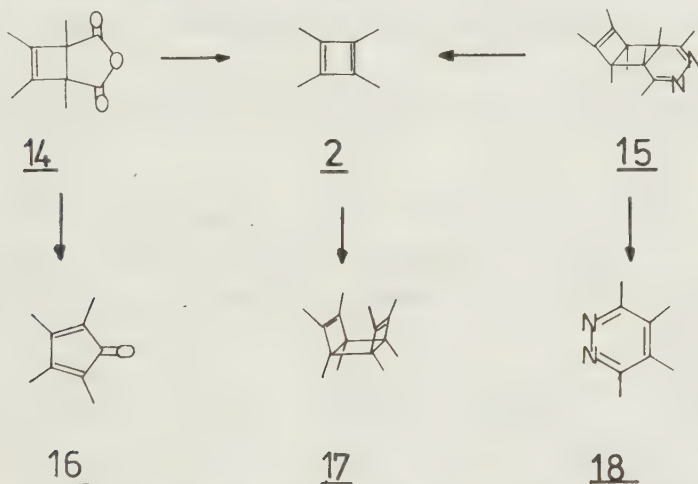


noch vorhandenen Infrarotlinien hat keinen sicheren Boden, der Unterschied zwischen "freiem" und "komplexiertem" Cyclobutadien läßt vermuten, daß das Cyclobutadien-Molekül am besten durch einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt zu beschreiben ist¹¹⁾, also eine "effektiv quadratische" Geometrie besitzt.

3. Problemstellung.

3.1 Stabilisierung von Cyclobutadienen durch Charge-transfer-Wechselwirkung.

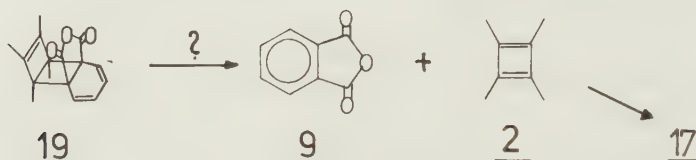
Die Belichtung des Tetramethyl-cyclobuten-dicarbonst ureanhydrids (14) liefert Produkte¹⁰⁾, die auf das intermediäre Auftreten von Cyclobutadien 2 schließen lassen. Photolyse des



Heterocyclus 15 schließlich ergibt neben Tetramethyl-pyridazin (18) ebenfalls das Dimere 17 des Cyclobutadiens 2¹³⁾. Die UV-spektroskopische Verfolgung dieser Spaltung läßt durch ein intensives Maximum bei 375 nm den Verdacht auf einen Charge-transfer-Komplex zwischen Cyclobutadien und Pyridazin* zu, während die Bande im Bereich von 420 nm, die nach der Photolyse von 14 auftritt, dem Cyclopentadienon 16 zukommt. Für vorliegende Arbeit stellten sich nun folgende Fragen: Ergibt der Übergang zu einem System, welches neben Tetramethyl-cyclobutadien einen anderen Acceptor abspalten kann, die Möglichkeit,

*SCHNEIDER, der die Reaktion beobachtete, ordnete dieses Maximum jedoch Tetramethylcyclobutadien und nicht einem Charge-transfer-Komplex zu¹³⁾.

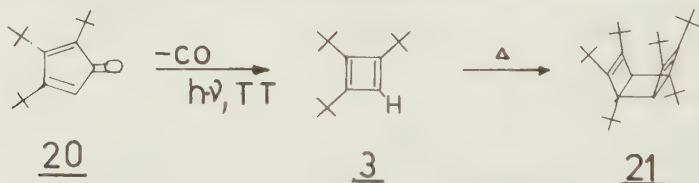
einen neuen Charge-transfer-Komplex zu beobachten? Kann Anhydrid 19, welches diese Bedingungen wohl erfüllt, hergestellt werden?



Läßt es sich, wie gewünscht, photochemisch spalten, und läßt das spektroskopische Verhalten den Schluß auf einen Komplex zu?

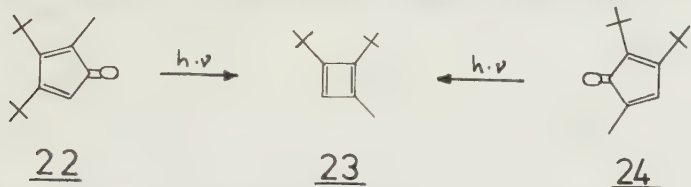
3.2 Stabilisierung von Cyclobutadienen durch sterische Hinderung.

ALZÉRRECA⁹⁾ hatte aus dem früher¹⁴⁾ als photostabil bezeichneten 2.3.4-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon (20) nach Übergang zu unpolaren d.h. reinen Kohlenwasserstoff-Matrices doch noch CO abspalten können.

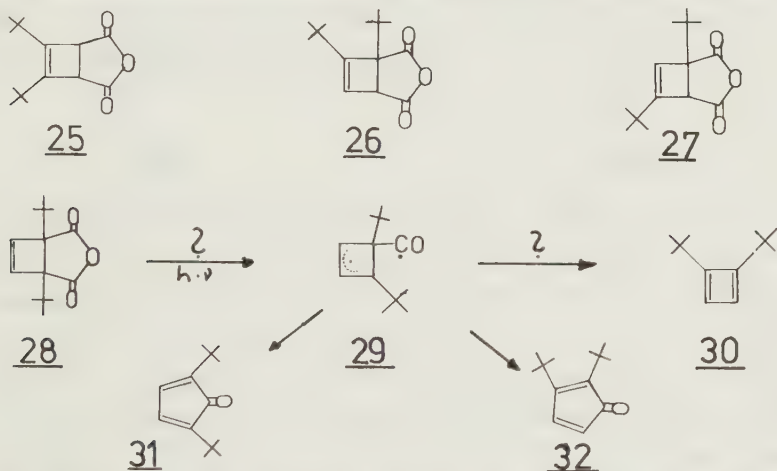


Das erzeugte Cyclobutadien 3 zeigte infolge der sterischen Hinderung durch die tert.-Butyl-Gruppen eine unerwartet hohe Stabilität (Halbwertszeit der Dimerisierung bei Raumtemperatur etwa zwölf Stunden). Sollte möglicherweise der Ersatz einer tert.-Butyl- gegen eine Methyl-Gruppe oder das Weglassen des dritten tert.-Butyl-Substituenten ein zur Beobachtung genügend stabiles Cyclobutadien zur Folge haben? Die Photolysen von 22 und 24, die bereits von BOBLET¹⁴⁾ und HOPPE¹⁵⁾ ohne nennenswerten Erfolg auf dieser Ebene durchgeführt worden waren, sollten unter Anwendung der Erkenntnisse

von ALZÉRRECA erneut aufgenommen werden. Zuvor mußte jedoch ein Weg zur Reindarstellung genügend großer Mengen von 22 und 24 gefunden



werden. Des weiteren mußte 28, das letzte der vier isomeren Di-tert.-butyl-cyclobutendicarbonsäureanhydride 25, 26, 27 und 28 auf sein

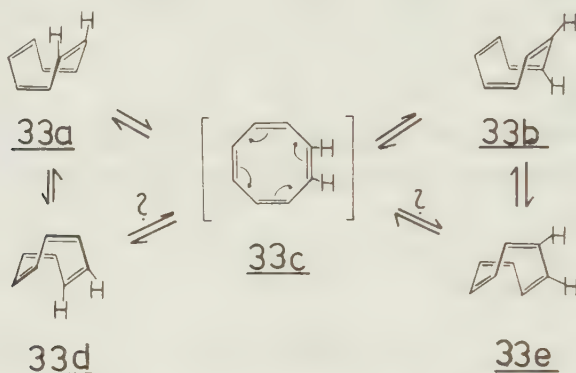


Photolyseverhalten hin untersucht werden. Bei günstigem Produktverhältnis sollte das Cyclopentadienon 32, welches bisher noch nicht in Substanz faßbar war, isoliert werden.

3.3 Auswirkung der sterischen Hinderung auf das Cyclooctatetraen-Ringsystem.

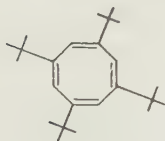
Die Oszillationstheorie von KEKULÉ⁽¹⁶⁾ kann, nachdem sie als unbrauchbar für die Erklärung benzolischer Eigenschaften erkannt worden war, auf Moleküle mit fluktuierenden Doppelbindungen angewendet werden.

Zu diesen Molekülen, bei denen die sprunghafte Verschiebung von Bindungselektronen eine Veränderung von Abständen und Winkeln im Gerüst nach sich zieht ("Valenzisomerisierung"), gehört auch Cyclooctatetraen.

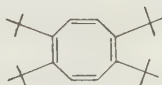


Hier laufen zwei Reaktionen nebeneinander ab: die Bindungsverschiebung $33a \rightleftharpoons 33b$, die, wenn man sinnvollerweise einen synchronen Wechsel der π -Elektronen annimmt, über einen planaren Übergangszustand $33c$ laufen sollte, und die Ringinversion $33a \rightleftharpoons 33d$ bzw. $33b \rightleftharpoons 33e$. Wie die Zeichnungen zeigen, führt die zweite Reaktion zu gleichen Nachbarschaftsverhältnissen zwischen H^1 und H^2 , während bei der ersten diese völlig anders werden. Sie werden aus einer Ebene heraus in einen Winkel von 90° zueinander gedreht. Mit Hilfe der Temperatur-Abhängigkeit der ^{13}C -Satelliten konnte ANET¹⁷⁾ zeigen, daß die Bindungsisomerisierung bei $+28^\circ\text{C}$ schnell, gemessen an der NMR-Zeitskala, abläuft. Bei -55°C ist der Prozess soweit eingefroren, daß der ^{13}C -Satellit ein Dublett mit 12 Hz Kopplung zeigt. Fraglich ist, ob die Ringinversion auch über $33c$ läuft, oder ob das Umklappen nicht-synchron, d.h. über eine sesselförmige Zwischenstufe stattfindet. Fraglich ist ebenso, ob eine planare Zwischenstufe delokalisierte π -Elektronen besitzt. Für das π -System ist eine Destabilisierung zu erwarten, was Messungen im Einklang mit theore-

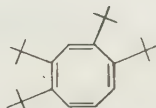
tischen Werten bestätigen¹⁷⁾. Da uns die unterschiedlich substituierten Cyclooctatetraene 34, 35 und 36 als Folgeprodukte von Cyclo-



34



35



36

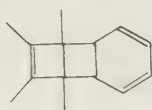
butadien-Dimeren zur Verfügung standen, sollten die Auswirkungen von sterisch anspruchsvollen Substituenten auf die geschilderten dynamischen Prozesse untersucht werden.

B. Allgemeiner Teil.

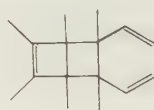
1. Tetramethylcyclobutadien.

1.1 Vorbemerkung.

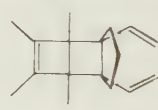
Es war naheliegend, das bereits bei der Spaltung von 15 angewendete Prinzip, durch Abspaltung eines aromatischen Teilchens neben Cyclobutadien die Fragmentierung zu erleichtern, wieder anzuwenden und sich auf Substanzen vom Typ 37 zu stützen. Der Grundkörper des



37



38

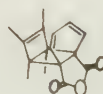


39

Tetramethylcyclobutadiens ist in 37 bereits vorgebildet und als zweite Substanz muß Benzol anfallen. Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß wir dieses Ziel in Angriff genommen und auch erreicht haben, lange bevor dasselbe Prinzip auch von anderer Seite⁸⁾ benutzt worden ist. Der Tendenz von 37, durch Wasserstoffeliminierung zu aromatisieren, begegnet man durch Einführen von Substituenten (38, 39). Diese müssen jedoch, wie COPE¹⁸⁾ und VOGEL¹⁹⁾ zeigten, in Form einer Fünfringklammer vorliegen, um das Gleichgewicht der Bicyclohexadien $\rightleftharpoons$ Cyclooctatrien - Isomerisierung ganz auf die



19



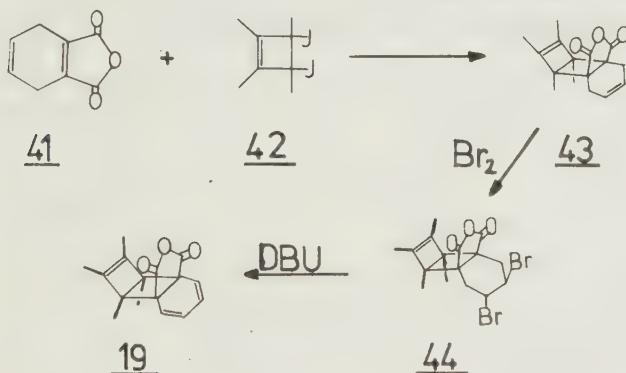
40

Seite des Sechsringes zu drängen. Aus synthetischen Gründen scheint es besser, keinen Carbocyclus, sondern eine Anhydridbrücke zu wählen.

Von den beiden möglichen Konfigurationen eines derartigen Tricyclus, der anti- und syn-Form (19 und 40), scheint wiederum 40 ungünstiger, da hier bisherige Erfahrungen im Arbeitskreis Cope-Umlagerungen befürchten lassen.

1.2 Synthese der Photovorstufe 19.

Die Addition von 1,4-Dihydrophthalsäureanhydrid (41) an Tetramethylcyclobutadien, welches durch Jodabspaltung aus 42 direkt im Reaktionsgemisch erzeugt wird, liefert den Tricyclus 43.



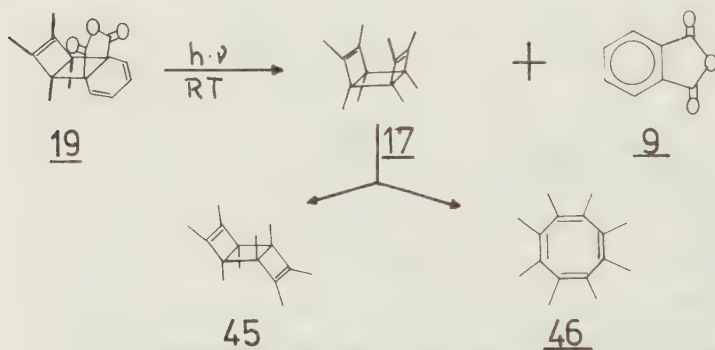
Der Beweis für das Vorliegen der "richtigen" Konfiguration wurde von Prof. Askani* erbracht. Dieser hatte aus dem Anhydrid 43 den Ester hergestellt, diesen bromiert und beim Versuch, mit Natrium-methanolat HBr abzuspalten, eine Lactonbrücke zum Vierring hergestellt. Die Addition von Brom an die Doppelbindung des Sechsrings von 43 verläuft ohne Komplikationen (CCl_4 , ca. 0°C), die Vierring-Doppelbindung wird nicht angegriffen. Wichtig ist es jetzt, die richtige Base für die Enthaloxygenierung zu finden. Nach einigen Vorversuchen (Kalium-tert.-butanolat und KOH scheiden wegen der Verseifungsgefahr aus) hat sich gezeigt, daß mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-(7)²⁰⁾ eine scho-

*Prof. Askani sei an dieser Stelle für die Privatmitteilungen, in welchen er die Darstellung von 43 berichtete, herzlich gedankt.

nende Enthologenierung mit guter Ausbeute möglich ist. In siedendem Ether erhält man nach 20 Stdn. Reaktionszeit 19 in 60-proz. Ausbeute. Das NMR-Spektrum zeigt die Methylgruppen paarweise bei $\delta = 1,10$ und $1,65$ ppm, sowie die olefinischen Protonen als Multiplett bei $5,6 - 6,2$ ppm. Das IR-Spektrum besitzt Anhydridbanden bei 1790 und 1825 cm^{-1} ; die UV-Absorption eines konjugierten Diens findet sich bei 251 nm ($\epsilon = 3600$).

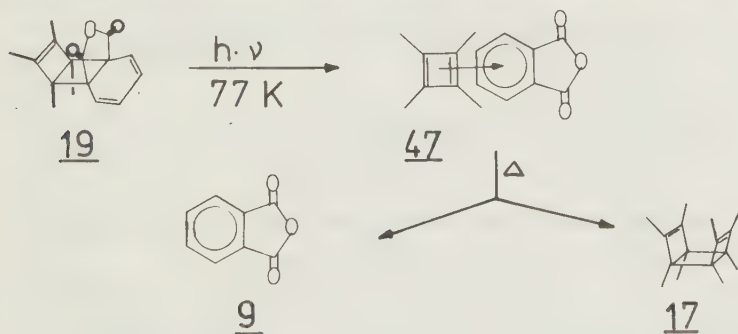
1.3 Photofragmentierung von Anhydrid 19.

Die Raumtemperatur-Photolyse von Anhydrid 19 ergibt nach Auftrennung an SiO_2 den syn-Tricyclus 17, den anti-Tricyclus 45 und das Cyclooctatetraen 46. Das gebildete Phthalsäureanhydrid konnte nicht



direkt isoliert werden, da es während der Aufarbeitung in die Säure überführt worden war. Zum Nachweis war es notwendig, dieses direkt auf dem Säulenmaterial zu verestern und als Diester zu identifizieren. Bezüglich der Kohlenwasserstoffe ist der Strukturnachweis durch Vergleich mit authentischem Material erbracht worden. Daß außer dem syn-Dimeren 17 auch die Valenzisomere 45 und 46 gefunden werden, stellt ein mechanistisches Problem dar. Ein Kontrollversuch zeigt nämlich die photochemische Stabilität von 17 (46 ergibt bei Belichtung Semibullvalen!). Nach Zugabe von Phthalsäureanhydrid bilden sich

aber 45 und 46 aus 17. Der Aromat scheint als Sensibilisator zu wirken und einen Radikalmechanismus zu ermöglichen, der nach Bruch einer Bindung des zentralen Vierrings in 17, Drehung und Rekombination der radikalischen Vierringe den anti-Tricyclus 45 liefert. Das Octamethylcyclooctatetraen 46 dürfte dagegen nach Art einer $[\sigma 2s + \sigma 2s]$ -Spaltung aus 17 entstanden sein. Der Verdacht, daß, völlig im Widerspruch zu allen bisherigen Beobachtungen und theoretischen Voraussagen, doch ein Triplett-Cyclobutadien die Bildung von 45 verursacht haben könnte, hat uns veranlaßt, die Matrix-Belichtung von Anhydrid 19 zu studieren. Belichtet man in einer Ether/Petrolether/THF-Matrix (-196°C ; 3h; Hg-Niederdrucklampe; Vycor-Filter; 0,01 mol/l; Schichtdicke 5 mm), so färbt sich die Matrix schon nach



kurzer Belichtungszeit tiefrot. Die Farbe verschwindet nicht nach dem Entfernen der Lampen, sondern erst beim Erweichen der Matrix. Nach dem Aufarbeiten findet sich jetzt nur Phthalsäureanhydrid (9) und syn-Tricyclus 17.

Verfolgt man die Matrix-Photolyse mit dem Ultraviolett-Spektrometer, findet sich schon nach 10 min. Belichtungszeit ein Maximum bei 495 nm, welches dem Komplex 47 zugeordnet wird. Das durch die Bestrahlung

abgespaltene Cyclobutadien befindet sich in günstiger räumlicher Anordnung zum Acceptor, der Matrix-Käfig verhindert eine Diffusion.

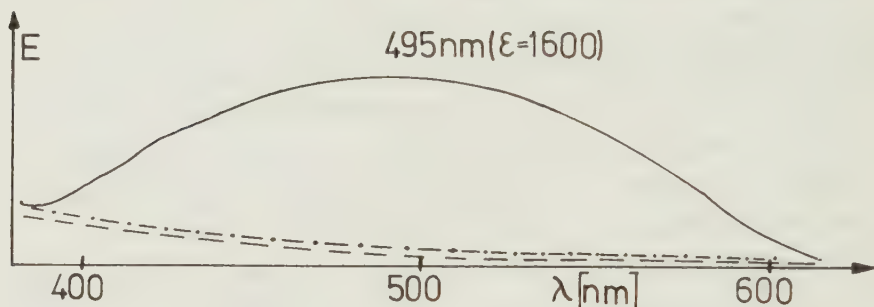


Abb. 3: Tiefemperatur-UV-Spektrum des Charge-transfer-Komplexes 47

----- : Anhydrid 40 vor der Belichtung bei -196°C

·-·-·-·- : Nach Belichten und Auftauen der Matrix

Erst beim Erweichen kann Tetramethyl-cyclobutadien durch Dimerisation seine Energie in noch besserer Weise abgeben.

1.4 Diskussion der Ergebnisse.

Das durch Dehydrobromierung mit einer heterocyclischen Base hergestellte Anhydrid 19 stellt durch seine leichte Spaltbarkeit in der gewünschten Richtung eine ideale Photovorstufe für Tetramethyl-cyclobutadien dar. Überraschenderweise findet in der Matrix die Bildung eines Charge-transfer-Komplexes ($\lambda_{\text{max.}} = 495 \text{ nm}$) statt, der mit den starken Donor-Eigenschaften des Cyclobutadiens erklärt werden muß. Jetzt kann auch das von SCHNEIDER¹³⁾ gefundene Maximum bei der Photolyse von 15 ($\lambda_{\text{max.}} = 375 \text{ nm}$) richtig interpretiert werden: Phthalsäureanhydrid ist ein stärkerer Acceptor als Tetra-

methylpyridazin und führt deshalb zu einer besonders deutlichen Charge-transfer-Wechselwirkung. Das Erkennen der Donoreigenschaften von Cyclobutadienen ist von allgemeiner Bedeutung und hat entscheidenden Einfluß auf die weiteren in unserem Arbeitskreis laufenden Studien über das Cyclobutadien-Problem ausgeübt.

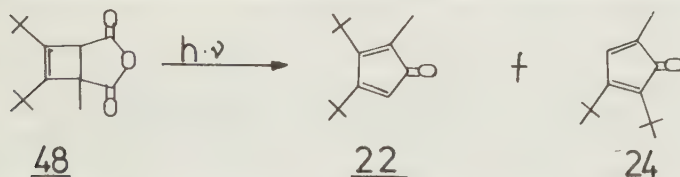
2. Di-tert.-butyl-cyclobutadiene.

2.1 1-Methyl-2.3-di-tert.butyl-cyclobutadien (23).

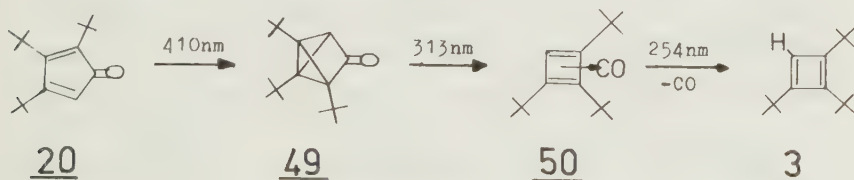
2.1.1 Vorbemerkung.

BOBLET¹⁴⁾, der mit den photochemischen Untersuchungen am Anhydrid 48 begonnen hat, fand folgende Ergebnisse:

In polaren Matrices löst sich aus 48, ebenso wie aus den beiden



Cyclopentadienonen 22 und 24, kein Cyclobutadien erzeugen. Die eingesetzten Dienone stammten aus Raumtemperatur-Photolysen und waren bei tiefen Temperaturen auf Kieselgel getrennt worden.



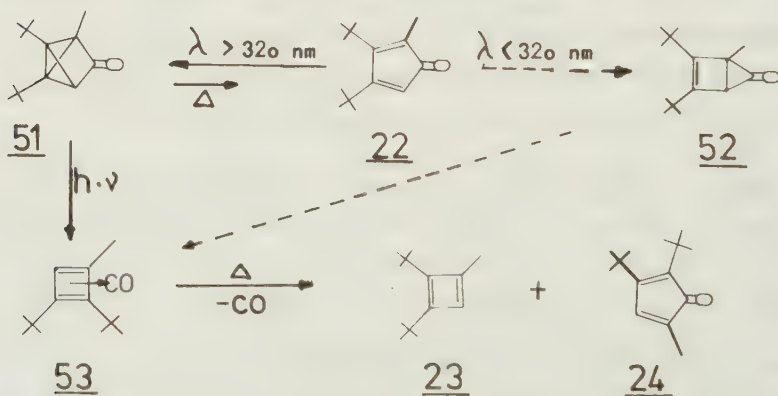
Völlig Überraschend sind deswegen ALZÉRRECA's⁹⁾ Ergebnisse mit dem Cyclopentadienon 20, dessen Fragmentierungsmechanismus von SCHÄFER* und SAUER* zur Zeit genauer überprüft wird. Die Belichtung von 20

(Argon, 8K) mit langwelligem Licht (410 nm, Monochromator) führt in einer thermisch umkehrbaren gekreuzten Cycloaddition zum Tricyclopentanone 49. Dies dokumentiert sich in der Verschiebung der Carbonylbande im IR-Spektrum von 1705 nach 1784 und 1797 cm^{-1} (Doppelbande). Durch nachfolgende Bestrahlung dieser Spezies mit 313 nm-Licht wird CO abgespalten, welches als Komplexligand an das Cyclobutadien gebunden bleibt. Die Absorptionen des komplex gebundenen CO verschieben sich auch (2120 cm^{-1} anstatt 2138 cm^{-1} für freies CO). Die Verhältnisse sind ähnlich wie beim Cyclobutadien-CO₂-Komplex 5. Anschließend kann mit der Hg-Niederdrucklampe das Cyclobutadien 3 erzeugt werden.

2.1.2 Tieftemperatur-Bestrahlung von 2-Methyl-3.4-di-tert.-butyl-cyclopentadienon (22).

2.1.2.1 IR-spektroskopische Studien.

Das Bestrahlen des Dienons 22 analog zu den oben geschilderten Untersuchungen in einer Matrix (Methylbutan; -196°C), führt weder mit



Hg-Niederdrucklicht (254 nm, Abb. 1), noch mit einer Hochdrucklampe (HBO 200, kein Filter) zu einer Spaltung. Unter der Annahme, daß die

Matrixviscosität der limitierende Faktor ist, haben wir den Versuch bei -110 bis -120°C wiederholt. Man sieht jetzt (Abb. 5, Hg-Hochdrucklampe, Filter, $\lambda > 320 \text{ nm}$) nach kurzer Zeit das Entstehen einer neuen Spezies, die bei 1770 cm^{-1} absorbiert. Das Ausgangsprodukt (1705 cm^{-1}) ist fast völlig verschwunden. Aufwärmen auf Raumtemperatur führt wieder zum Ausgangsprodukt 22 zurück. Diese Umwandlung macht sich ab -45°C bemerkbar. Die neue Substanz sollte das Tricyclopentanon 51 sein. Fast genau wie bei der von SCHÄFER beschriebenen Umwandlung 20 $\rightleftharpoons$ 49 liegt die Carbonylschwingung um 50 - 60 Wellenzahlen höher. Die von ihm beobachtete Aufspaltung in zwei Carbonylschwingungen ist hier nur als Schulter (Bild 3, Abb. 5) zu erkennen. Neben den äußeren Bedingungen (Methylbutan-Matrix gegenüber Argon-Matrix) mag der Ersatz der tert.-Butyl-Gruppe durch eine Methylgruppe dafür verantwortlich sein. Wird die Belichtung nach Erzeugen des Produkts 51 weiter fortgesetzt, so findet sich eine deutliche CO-Bande, die auch relativ niedrig liegt (ca. $2100 - 2120 \text{ cm}^{-1}$), und daher möglicherweise zum Komplex 53 gehört. Eine Untersuchung des Photolysats mit Hilfe der analytischen Dünnschichtchromatographie (SiO_2/PF) zeigte das Entstehen geringer Kohlenwasserstoffmengen sowie des Cyclopentadienons 24 an. Der Weg von 22 $\longrightarrow$ 52 $\longrightarrow$ 53 kann unter den vorliegenden Verhältnissen nicht ausgeschlossen werden, jedoch sollte eine Abklärung mit Hilfe von Kernmagnetischer-Resonanz- und Ultraviolett-Spektroskopie vorgenommen werden. Versuche in dieser Richtung sind von uns bereits durchgeführt worden, jedoch an unzulänglichen apparativen Bedingungen gescheitert, so daß die Aussagekraft gering ist.

Der Befund, daß 20 mit viel sperrigeren Substituenten die Umlagerung zu 48 in der Matrix eingeht, 22 jedoch nur in fluidem System, ist nach Betrachten eines Molekülmodells zu verstehen: die drei tert.-Butyl-Gruppen in 20 streben eine gestaffelte Anordnung an, das Molekül ist bereits nicht mehr planar. Eine Umlagerung zu 49 ist auch in der starren Umgebung der Argon-Matrix möglich. Substanz

22 mit den Substituenten in der Molekülebene muß dagegen einen größeren Spielraum zur Bewegung haben, eine Matrix ist hierfür vielleicht zu hart. Der von ALZÉRRECA⁹⁾ erfolgreich eingesetzte und als polar - unpolar bezeichnete Matrix-Wechsel ist wohl richtiger mit den Begriffen hart - weich zu kennzeichnen.

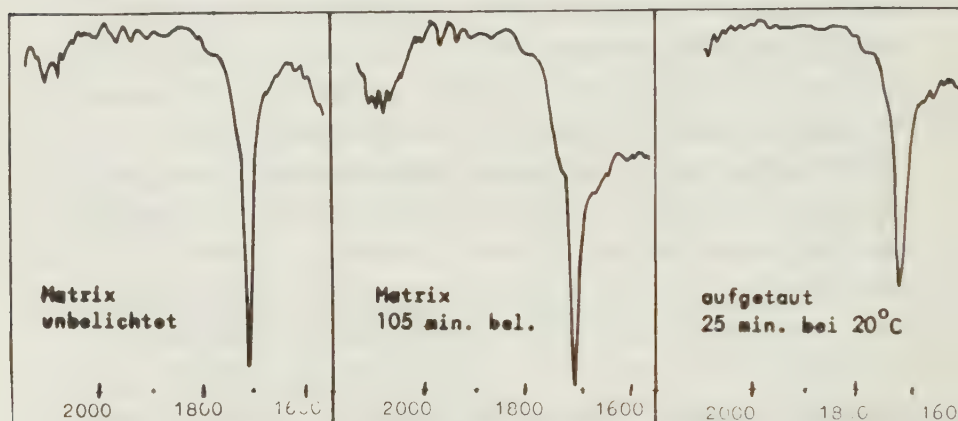


Abb. 4: Bestrahlung von Cyclopentadienon 22 in einer Methylbutan-Matrix bei -196°C (HBO 200, Quarz)

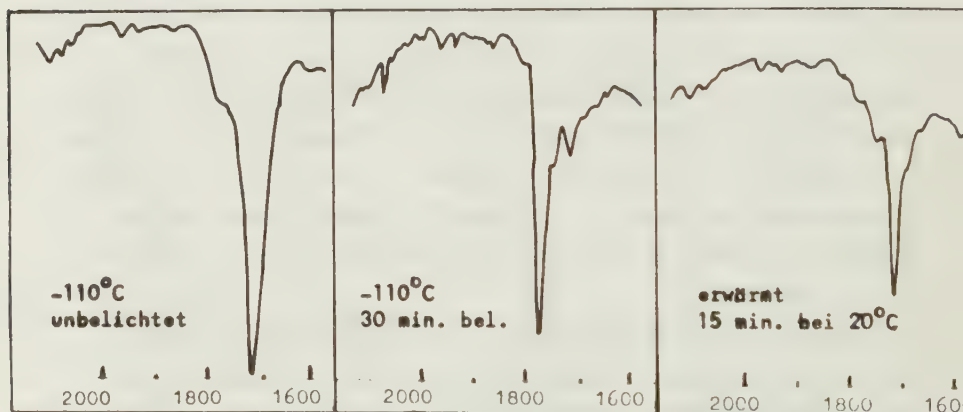
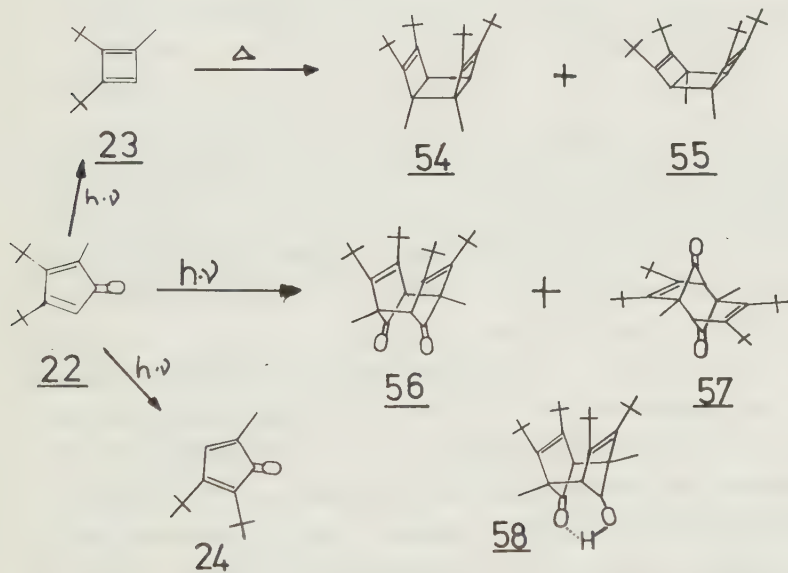


Abb. 5: Bestrahlung von Cyclopentadienon 22 in Methylbutan bei -110°C (HBO 200, Kantenfilter Schott WG 320)

2.1.2.2 Präparative Matrix-Belichtungen.

Obwohl die IR-spektroskopischen Untersuchungen einen geringen Umsatz in der Matrix voraussagten, hofften wir, durch Erhöhung der Lichtintensität und Verlängerung der Belichtungszeit doch noch Kohlenmonoxid aus 22 abspalten zu können. Die Belichtung (4,5 Stdn., Methylbutan,



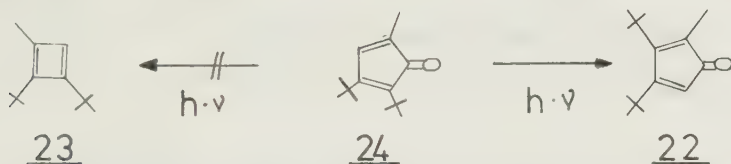
-196°C, Hg-Niederdrucklampe, Vycor) ergab neben Spuren des Dienons 24 deutliche Mengen an Kohlenwasserstoffen. Diese waren ölig-kristallin und gaben keinen scharfen Schmelzpunkt. Alle Versuche, dieses Gemisch aus 54 und 55 (neben anderen Isomeren) ohne Substanzveränderung aufzutrennen, mißlingen. Im NMR zeigen sich tert.-Butyl-Gruppen (von δ = 1,08 bis 1,16 ppm), Methylgruppen (1,26 bis 1,30 ppm) und allylische H-Atome (1,34 bis 1,45 ppm). Diese Signale fallen zum Teil aufeinander. Das Feldionisationsmassenspektrum zeigt deutlich den Molpeak bei $m/e = 356$ ($C_{26}H_{44}$). Das Vorliegen von 54 und 55 kann somit als gesichert gelten.

Ein weiteres Produkt fällt nach der Belichtung sofort beim Erweichen der Matrix als krümeliger weißer Niederschlag aus, der auch mit Ether nur schlecht in Lösung geht. Die Reinigung gelingt an Kieselgel mit Chloroform/Methanol-Gemischen. Der Schmelzpunkt liegt bei 173 - 176°C (Gasentwicklung). Die Infrarotabsorption bei 1755 cm^{-1} spricht für ein Fünfring-Keton ohne Konjugation mit einer Doppelbindung. Das NMR-Spektrum zeigt paarweise H-Atome (3,28 ppm), zwei Methylgruppen (1,40 ppm) und zweimal zwei tert-Butyl-Gruppen (1,32 und 1,20 ppm). Die Molmasse von 412 (Feldionisation!) stimmt mit dem theoretischen Wert für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2$ überein. Das Massenspektrum zeigt die Abspaltung von $2 \times \text{CO}$, $3 \times \text{C}_4\text{H}_8$ und als Bruchstücke des Zerfalls des zugrundeliegenden Achtrings immer ein Acetylen- und ein Benzol-Derivat, welche die beiden verbleibenden Substituenten tragen. Alle diese Daten sprechen für ein Kopf - Kopf - Dimeres des Cyclopentadienons 22 vom Typ 57. Dieses Keton läßt sich mit LiAlH_4 nur teilweise reduzieren. Nach 150 Stdn. Reaktionszeit (Ether, Rückfluß) liegt eine Substanz mit einer breiten OH-Bande bei 3400 cm^{-1} und einer Carbonylschwingung bei 1720 cm^{-1} vor. Dies spricht gleichermaßen für ein Produkt mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke wie in 58. Dieser Effekt würde auch die unvollständige Reduktion erklären. Leider reichte die vorliegende Substanz nicht zur weiteren Abklärung aus.

Die Versuche, bei Raumtemperatur Photodimere oder Diels-Alder-Dimere des Cyclopentadienons 22 zu erzeugen und zu charakterisieren, scheiterten an der Vielzahl der gebildeten Produkte. Eine saubere Auftrennung war nicht möglich, da die Retentionswerte auf Kieselgel zu meist sehr ähnlich sind und im Gaschromatographen Zersetzungen zu befürchten waren.

2.1.3 Bestrahlung von 2-Methyl-4.5-di-tert.-butyl-cyclopentadienon (24).

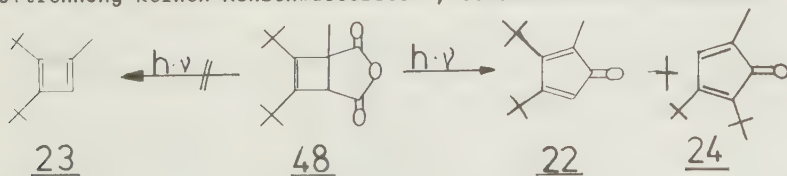
Die Bestrahlung von 24 in einer Methylbutan-Matrix mit Niederdrucklicht (4,5 Stdn.) resultiert nicht im Entstehen von Kohlenwasser-



stoffen. Es läßt sich jedoch das stellungsisomere Cyclopentadienon 22 nachweisen. Auch hier führten Versuche, durch Belichtung oder Stehenlassen bei Raumtemperatur Photo- oder thermisch induzierte Diels-Alder-Dimere herzustellen, zu keinem Erfolg.

2.1.4 Bestrahlung von Anhydrid 48.

Wird eine Methylbutan-Matrix von Anhydrid 48 4,5 Stdn. mit Niederdrucklicht bestrahlt, verblaßt die hellgelbe Matrix beim Auftauen nur wenig; Gasentwicklung wird kaum beobachtet. Man findet nach der Auftrennung keinen Kohlenwasserstoff, sondern nur die bekannten



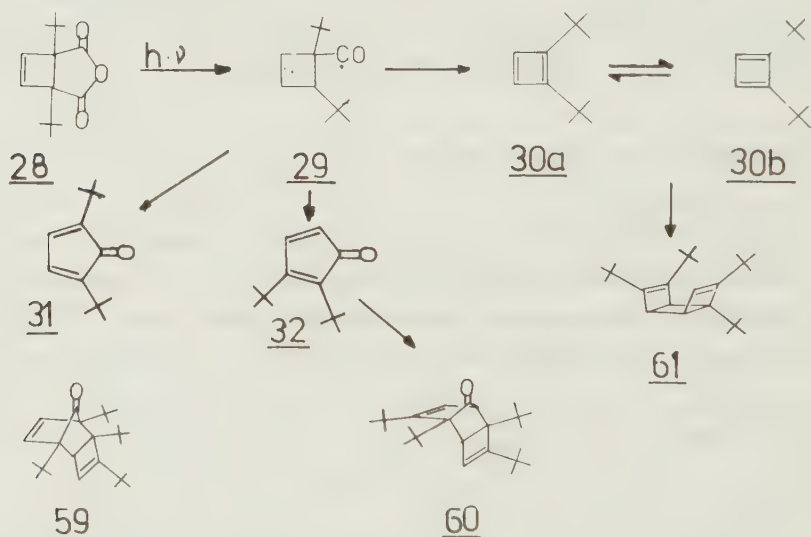
Cyclopentadienone 22 und 24. Die von BOBLET¹⁴⁾ durchgeführte Darstellung der Dienone 22 und 24, die eine Tieftemperaturchromatographie beinhaltetete, ließ sich verbessern, indem nach der Belichtung in Ether (10 min.!) eine Trockensäulenchromatographie (Kieselgel Woelm mit 10% Wasser desaktiviert, Benzol/Petrolether = 1/1) erfolgte.

Da die Substanzen bereits nach einem Tag durch Folgeprodukte verunreinigt sind, empfiehlt es sich, kurz vor der Verwendung eine geringe Menge zu sublimieren, oder die reine Substanz in flüssigem Stickstoff aufzubewahren.

2.2 1.2-Di-tert.-butyl-cyclobutadien (30).

2.2.1 Vorbemerkung.

Um zum zweifach substituierten Cyclobutadien zu gelangen, sind photochemische Fragmentierungen, ausgehend von den Anhydriden 25, 26 und 27 bereits durchgeführt worden^{14,15,23}). Die hierbei befolg-

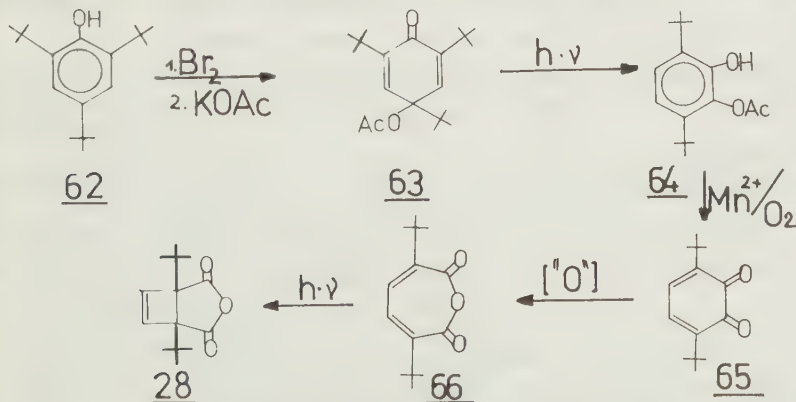


ten Reaktionswege führen zum Cyclobutadien 30 und den Cyclopentadienonen 31 und 32. Anhydrid 28 sollte durch die Substitution an der Anhydridbrücke in analoger Weise in der Lage sein, neben Cyclobutadien 30 und Cyclopentadienon 31 auch das Dienon 32 in größerer Menge zu bilden. Denn hier sollte die CO_2 -Abspaltung aus dem sterisch an-

spruchsvollen Ausgangsprodukt schneller erfolgen als bei den anderen Anhydriden (25, 26 und 27), während für Radikalrekombination und CO-Eliminierung etwa gleiche Geschwindigkeiten erwartet werden können. Liegt das Cyclopentadienon 32 in größerer Menge als das Cyclobutadien 30 vor, so kann vielleicht erstmals in Substanz, und nicht wie bisher nur als Diels-Alder-Produkt, 60 isoliert werden. Als weitere Folgeprodukte sind das Adukt 59 und das Dimere 61 zu erwarten.

2.2.2 Darstellung von Anhydrid 28.

Das Anhydrid 28 konnte erst in dem Moment untersucht werden, als in der Isomerisierung des Muconsäureanhydrids 66 zum Cyclobutenderivat 28 ein neuer Weg - neben der bisher ausschließlich genutzten Addition von Acetylderivaten an Maleinsäureanhydrid - zur Verfügung stand, denn Di-tert.-butyl-maleinsäureanhydrid ist nur sehr mühsam zugänglich. Der beschriebene Syntheseweg, von M. WIEBLER*²⁴⁾ mitgeteilt, und von uns mit einigen Variationen übernommen, ist in folgendem

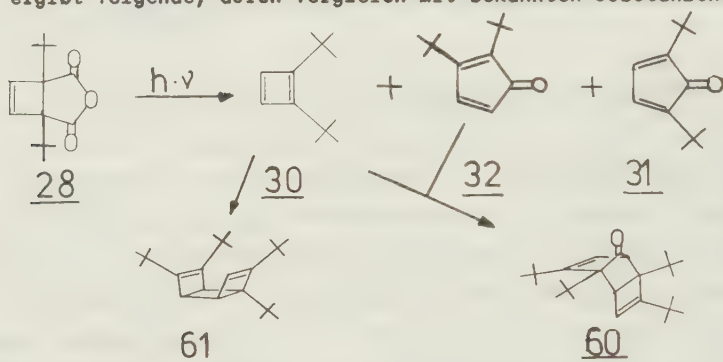


Formelschema dargestellt. Die ersten drei Reaktionsschritte sind in der Literatur²⁵⁻²⁷⁾ bereits beschrieben.

* Herrn Wiebler sei für das Überlassen der Arbeitsvorschriften sehr herzlich gedankt.

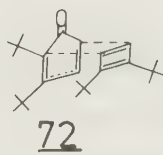
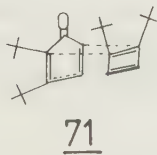
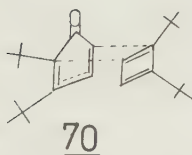
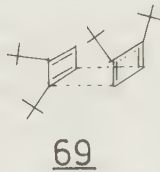
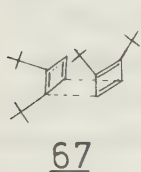
2.2.3 Photospaltung von Anhydrid 28.

Die Photolyse des Anhydrids 28 ist in Ether/Pentan-Matrix durchgeführt worden. Nach vierstündiger Belichtung mit Hg-Niederdrucklampen läßt man die orangefarbige Matrix auftauen. Es ist Gasentwicklung und das Verschwinden der Farbe zu beobachten. Aufarbeiten an Kieselgel ergibt folgende, durch Vergleich mit bekannten Substanzen charak-



terisierte Produkte: Cyclobutadien-Dimeres 61, Monoketon 60 und Cyclopentadienon 31. Ein Diels-Alder-Addukt aus 30 und 31 wird nicht gefunden. Der Versuch, das Cyclopentadienon 32 mittels Tieftemperaturchromatographie, nach Entfernen des Matrix-Lösungsmittels (4 Stdn. Belichtungszeit) bei -78°C zu isolieren, ist trotz mehrfacher Wiederholung mißlungen. Die Substanz reagiert offenbar mit Cyclobutadien 30 noch schneller, als dieses mit sich selbst. Verfolgt man die Matrix-Photolyse im UV-Spektrum, so läßt sich anhand der vorhandenen Maxima und Vergleich der von HOPPE¹⁵⁾ und BOBLET¹⁴⁾ beschriebenen Absorption des Cyclopentadienons 31 sagen, daß 32 bei 410 nm absorbiert. Voraussetzung hierfür ist, daß das Cyclobutadien 30 nicht ebenfalls ein Maximum bei dieser Wellenlänge besitzt.

Betrachtet man die möglichen Kombinationen für Diels-Alder-Dimere aus 3o mit sich selbst (67-69) oder mit dem Cyclopentadienon 32 (70-72),



stellt man fest, daß alle Anordnungen mit dem Valenzisomeren 3oa nicht zu Produkten führen, selbst dann nicht, wenn - wie in 72 - eine unsubstituierte Doppelbindung für die Addition bereitsteht. Das Gleichgewicht zwischen 3oa und 3ob liegt folglich auf der Seite von 3ob. Dies ist vernünftig, da sich in dieser Form die tert.-Butyl-Gruppen besser ausweichen können.

2.3 Diskussion der Ergebnisse.

Die sterische Hinderung in 1-Methyl-2.3-di-tert.-butyl-cyclobutadien (23) und erst recht in 1.2-Di-tert.-butyl-cyclobutadien (3o) reicht nicht aus, um die Moleküle so zu stabilisieren, daß sie bei tiefer Temperatur in Lösung erfaßt werden können.

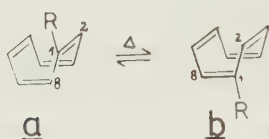
Die Aussage der Photostabilität von 22 und 24 muß, zumindest für Substanz 22, das Analogon des von ALZERRECA untersuchten 2.3.4-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienons, revidiert werden. Sowohl in unpolarer Matrix als auch in Lösung bei tiefer Temperatur werden photochemisch induzierte Reaktionen von 22 beobachtet. Neben Kohlenwasserstoffen, den thermischen Dimeren des Cyclobutadiens 23, findet man ein Photo-

dimeres von 22. Zudem ist anhand einer IR-spektroskopischen Studie eine Isomerisierung von 22 zum Tricyclopentanon 51, welches CO abspalten kann, festzustellen. Ausgangsanhydrid 48 und "falsches" Cyclopentadienon (2.3.5-substituiert) sind dagegen photostabil. Di-tert.-butyl-cyclobutadien reagiert wie erwartet. Die Photofragmentierung von Anhydrid 28 bestätigt die früher bei der Untersuchung der stellungsisomeren Anhydride erhaltenen Befunde.

3. Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen.

3.1 Vorbemerkung.

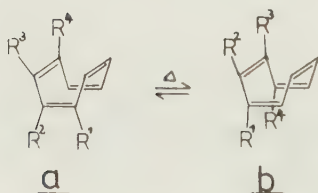
Cyclooctatetraen und seine einfach substituierten Derivate unterliegen sehr schnellen Bindungsverschiebungen. Die bisher untersuchten Fälle lassen sich in zwei prinzipiell verschiedene Gruppen einteilen.



33, R=H 17a)

73, R=F 28)

74, R=C(CH₃)₂OH 17b)



75, R¹=R²=H, R³=CH₃, R⁴=CO₂CH₃ 29)

76, R¹=R²=H, R³=R⁴=CO₂CH₃ 30)

77, R¹=R²=R³=R⁴=Cl 31)

78, R¹=R²=R³=R⁴=CH₃ 31)

79, R¹=R⁴=CH₃, R²=R³=C₆H₅ 31)

Zur ersten Kategorie zählen außer dem unsubstituierten Grundkörper die Verbindungen 73 und 74. Ihnen gemeinsam ist, daß die jeweiligen Bindungsisomeren a und b identisch sind. Deshalb bedarf es in dieser Gruppe zur Untersuchung der Bindungsfluktuation subtiler NMR-spektroskopischer Methoden (Temperaturabhängigkeit der Kopplung von ¹³C-Satelliten, der H-¹⁹F-Kopplung bzw. der Signale für die diastereotopen

Methylgruppen). Die zweite Kategorie umfaßt die Cyclooctatetraene 75 - 79. Für sie ist charakteristisch, daß die Valenzisomere a und b verschieden sind. Somit ist leicht zu entscheiden, ob und wann die beiden Formen ineinander übergehen.

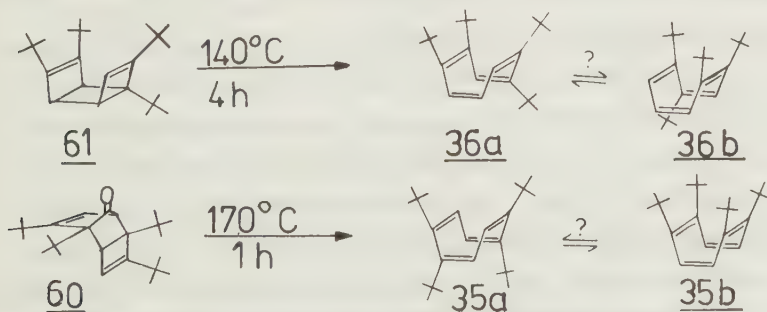
Die bisher erhaltenen Ergebnisse zeigen die ganze Palette der Möglichkeiten auf:

Schnelle Fluktuation bei Raumtemperatur (75),
völlige Gleichgewichtsverlagerung zu der stabileren Form (76b),
langsame Bindungsverschiebungen bei 135°C (79), 150°C (77) und 350°C (78), was bedeutet, daß bei tiefer Temperatur die Valenzisomere trennbar sind.

In logischer Fortsetzung könnte es sein, daß bei vierfach substituierten Cyclooctatetraenen keine Bindungsverschiebung mehr festzustellen ist, d.h. a oder b vorliegt. Die Substanzen 34, 35 und 36 sollten eine Antwort auf diese Frage geben.

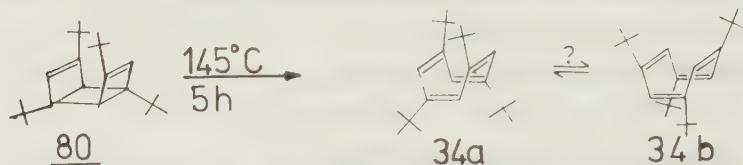
3.2 Darstellung der Cyclooctatetraene.

Die uns aus Matrixbelichtungen von 25 - 28 zur Verfügung stehenden Folgeprodukte 61, 60 und 80 stellen ideale, wenn auch nur in geringer



Menge verfügbare Ausgangssubstanzen für verschiedene vierfach
tert.-butyl-substituierte Cyclooctatetraene dar. Die Isomerisie-

ungen erfolgen bei recht niedrigen Temperaturen, fast quantitativ und ohne Nebenprodukte, wobei die Darstellung von 34 aus 80 bereits bei FRITSCHI²³⁾ beschrieben worden ist.



Zur Vereinfachung der Nomenklatur sollen die Cyclooctatetraene in Zukunft folgendermaßen benannt werden:

36 = 1.2.4.5.-COT

35 = 1.2.5.6.-COT

34 = 1.3.5.7.-COT.

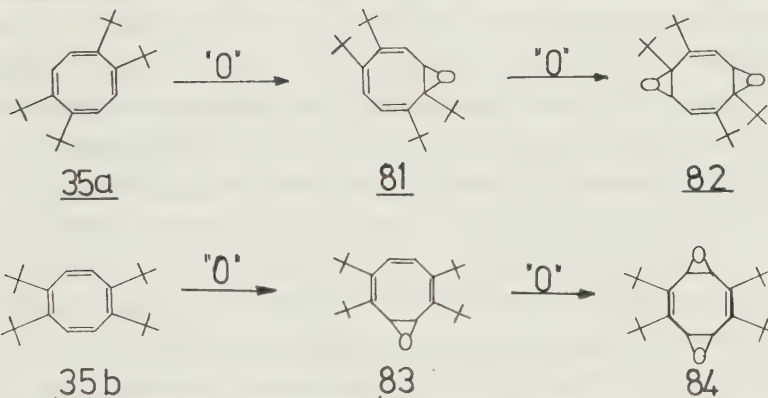
Liegen die Cyclooctatetraene nun in einer der beiden Formen a oder b vor, bzw. erfolgt beim Erwärmen eine Gleichgewichtseinstellung durch die beschriebenen dynamischen Prozesse ?

3.3 Konstitutionsbeweis für das 1.2.5.6-Tetra-tert.-butylcyclooctatetraen(35).

Bevor auf die Bindungverschiebungen eingegangen wird, soll der Konstitutionsbeweis für 35 beschrieben werden.

Der Weg, der einzuschlagen ist, um auf chemische Weise zwischen 35a und 35b zu unterscheiden, wird durch das NMR-Spektrum vorgegeben: Das Cyclooctatetraen 35 enthält je ein H-Atom an einer Doppelbindung, die außerdem noch mit einer tert.-Butyl-Gruppe substituiert ist. 35b besitzt paarweise H-Atome und tert.-Butyl-Gruppen an gegenüberliegenden Doppelbindungen. Das gefundene Spektrum mit einem H-Signal ($\delta = 5,90$ ppm) und einem tert.-Butyl-Signal ($1,11$ ppm) ist mit beiden Strukturen vereinbar. Wird nun eine Gruppe (OsO_4 oder "O" als Epoxid) an eine Doppelbindung addiert, müssen sowohl die H-Atome als die tert.-Butyl-Gruppen eine Änderung der chemischen Verschiebung im

NMR-Spektrum erfahren. In Substanz 81 sind sowohl alle Wasserstoffatome wie alle tert.-Butyl-Gruppen verschieden, wir erwarten also je



vier getrennte Signale. In 83 sollten je zwei Signale zusammenfallen: zwei allylische H, zwei olefinische H, zweimal zwei tert.-Butyl-Gruppen.

Die Addition eines weiteren zweibindigen Substituenten sollte dann auf jedes der beiden Zwischenprodukte unterschiedlichen Einfluß haben: bei 82 erwarten wir ebenso paarweise gleiche Wasserstoffatome (zweimal allylisch, zweimal olefinisch) wie tert.-Butyl-Gruppen. Substanz 84 sollte hingegen nur je eine Art von H-Atomen und tert.-Butyl-Gruppen besitzen.

Liegt nun bei Raumtemperatur nur 35a oder nur 35b vor, müssen die NMR Spektren in Abhängigkeit von der Elementarzusammensetzung, die zuvor mittels C,H-Analyse und Massenspektrum bestimmt werden kann, die geschilderten charakteristischen Veränderungen erfahren. Ein Gemisch aus 35a und 35b muß, wenn Mono- und Bisepoxid gebildet werden, zu vier Substanzen führen. Im Experiment wurde 35 mittels überschüssiger 3-Chlorperbenzoesäure in Ether epoxidiert. Das Reaktionsgemisch blieb einige Tage stehen, wurde mit NaOH (2n) gewaschen, getrocknet und nach Abtrennen der Lösungsmittel an Kieselgel mit Ether/Petrolether-Gemischen aufgetrennt.

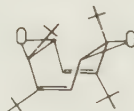
Neben einem Rest von nicht umgesetztem 1.2.5.6-COT (35) waren zwei neue Substanzen vorhanden, die durch Sublimation schmelzpunktrein dargestellt werden konnten:

Ein Monoepoxid (korrekte C,H-Analyse) mit vier verschiedenen H-Atomen ($\delta = 3,26; 5,42; 5,70; 5,90$ ppm), sowie vier verschiedenen tert.-Butyl-Gruppen ($\delta = 0,92; 1,06; 1,13; 1,20$ ppm), und ein Bisepoxid (korrekte C,H-Analyse) mit zweimal zwei verschiedenen H-Atomen ($\delta = 2,82; 5,92$ ppm) und zweimal zwei verschiedenen tert.-Butyl-Gruppen ($\delta = 0,94; 1,22$ ppm).

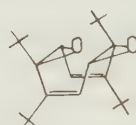
Nachträgliche Epoxidierung des Monoepoxids führt zum gleichen Bisepoxid. Die Experimente beweisen das ausschließliche Vorliegen von 35a; die Produkte, die mit 3-Chlorperbenzoesäure entstehen, sind 81 und 82. Die Addition muß zwangsläufig an gegenüberliegenden Doppelbindungen stattfinden, da die Addition an benachbarten Doppelbindungen sterisch behindert sein dürfte und außerdem bis zum nicht vorhandenen Tetraepoxid führen sollte.



82a



82b

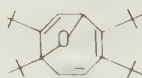


82c

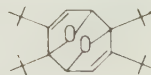
Es liegen keine Hinweise vor, welches der drei möglichen Produkte 82a, 82b oder 82c durch bevorzugte Angriffsrichtungen als einziges gebildet wird, jedoch sollte 82b die günstigste sterische Anordnung zeigen.



35b



85



86

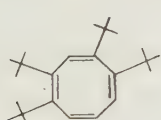
Eine weitere denkbare Additionsmöglichkeit ist in der Reaktionsfolge 35 b $\longrightarrow$ 85 $\longrightarrow$ 86 beschrieben. Wie man sieht, würden die ana-

lytischen und spektroskopischen Befunde keinen Widerspruch darstellen, jedoch sollte der Übergangszustand mit der allgemein akzeptierten cyclischen Anordnung bei Epoxidbildung mit Persäuren nur sehr schwer möglich sein.

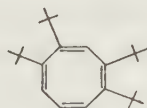
Die zuvor erwähnten OsO_4 -Adukte an die Doppelbindung entstehen mit dem vorliegenden 1.2.5.6-COT nicht. Aus dem Reaktionsgemisch (35 mit OsO_4 und Pyridin) wird das nicht umgesetzte Cyclooctatetraen quantitativ zurückgewonnen. Als weiteres Produkt haben wir das bereits von CRIEGEE³²⁾ beschriebene OsO_4 -Pyridin-Adukt isoliert.

3.4 Untersuchung der Bindungsverschiebungen.

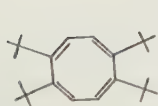
Wie in Abschnitt 3.1 gezeigt, sind Bindungsverschiebungen als dyna-



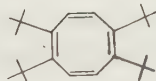
36a



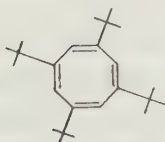
36b



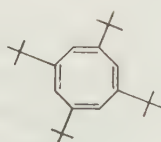
35a



35b



34a



34b

mische Prozesse weitgehend von Substituenten abhängig. Welche Auswirkung haben nun vier tert.-Butyl-Gruppen auf den Ablauf von Bindungs-

verschiebungen in Cyclooctatetraenen ?

Beginnen wir mit der Betrachtung beim 1.2.4.5-COT 36. Wir erwarten, daß bei schnellem dynamischem Gleichgewicht, d.h. wenn wir genügend hoch erhitzen, die vier verschiedenen H-Atome des Raumtemperatur-NMR-Spektrums (je ein H-Atom bei $\delta = 6,12$; $5,87$; $5,80$; $5,74$ ppm) zu drei Signalen im Verhältnis 1:1:2 zusammenfallen. Die vier verschiedenen tert.-Butyl-Gruppen (je 9 H bei $\delta = 1,07$; $1,16$; $1,20$; $1,31$ ppm) sollten sich zu zwei Signalen vereinfachen. Im Cyclooctatetraen 35, dessen Konstitution ja festgelegt werden konnte, ist für beide Isomere 35a und 35b die gleiche Art des NMR-Spektrums zu erwarten: je ein Signal für H-Atome und für tert.-Butyl-Gruppen. Da jedoch die chemische Verschiebung von Protonen, die sich allein an einer Doppelbindung befinden, anders ist als von solchen, die mit einer tert.-Butyl-Gruppe zusammen stehen, erwartet man ein Koaleszenz-Phänomen: Auftauchen eines zweiten H-Signals nach der Bildung von 35b, vorausgesetzt, daß dieses Isomer zu einem für die Beobachtung genügend großen Anteil im Gleichgewicht vorliegt; Verbreiterung und Zusammenwandern der Signale für 35a und 35b bei geringer Umlagerungsgeschwindigkeit; Koaleszenz zu einem scharfen Signal bei hoher Umwandlungsgeschwindigkeit.

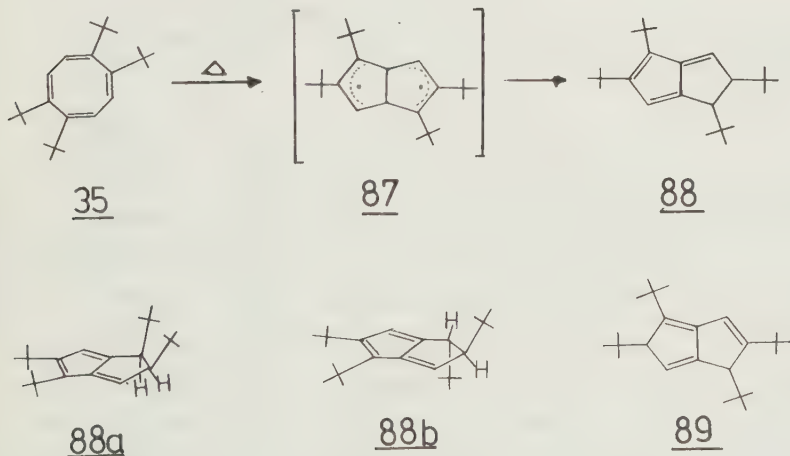
Für das Cyclooctatetraen 34 schließlich ist eine Aussage auf "normalem" Wege nicht möglich: sowohl chemische Verschiebung als Aufspaltungsmuster von 34a und 34b sind identisch, die Umlagerung ist entartet. Abkühlen der Proben dürfte auf keines der beschriebenen NMR-Spektren einen Einfluß haben, denn aus dem Spektrum von 36a ist abzulesen, daß wahrscheinlich in allen Fällen bereits fixierte Strukturen vorliegen, die gegenseitigen Umwandlungen also noch nicht ablaufen. Die experimentelle Prüfung, bei der die Substanzen in Diphenylether-Lösung im Bereich von Raumtemperatur bis auf 165°C (Gerätelimit) in 20°C -Stufen vermessen wurden, zeigte keine Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren. Substanz 34 blieb farblos, 35 und 36 gaben zu gelben Nebenprodukten Anlaß.

3.5 Thermische Umwandlung der Cyclotetraene in Dihydropentalene.

3.5.1 1.2.5.6-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen (35).

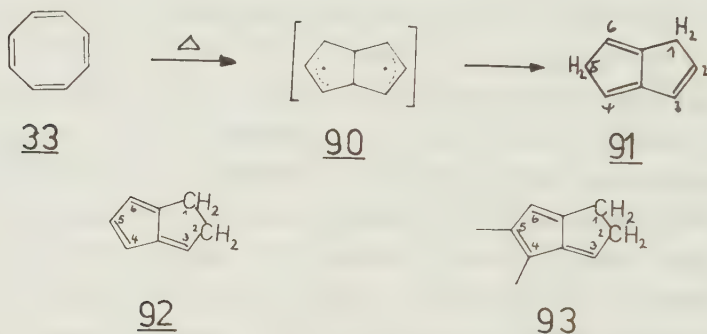
Gerüstumlagerungen an Cyclooctatetraenen sind mehrfach in der Literatur beschrieben³³⁾, führen jedoch nur in wenigen Fällen zu stabilen Produkten. Zu diesen gehören CRIEGEE's Octamethylsemibullvalen³⁴⁾ und das von JONES und TANAKA³⁵⁻³⁷⁾ gefundene Dihydropentalen. Die angewandten Temperaturen liegen mit 240°C und 450°C recht hoch.

Die Pyrolyse von 1.2.5.6-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen bei 180°C (abgeschmolzenes Rohr, N₂) führt zu einer intensiv gelben Substanz, die von restlichem Ausgangsprodukt an Kieselgel (Dünnschicht, Petrolether) abgetrennt werden kann.



Der Verdacht, daß ein Dihydropentalen 88 vorliegen könnte, wird durch das NMR- und UV-Spektrum (s.Tab. 1) bestätigt. Die Entscheidung zwischen dem 1.2-Dihydropentalen 88 und dem 1.5-Dihydropentalen 89 läßt sich ebenfalls anhand des NMR-Spektrums treffen. Das unsubstituierte 1.5-Dihydropentalen 91, das von JONES³⁵⁾ und KATZ³⁸⁾ unabhängig voneinander hergestellt worden ist, zeigt in der "doppelt allylischen" Position an C⁵ eine sehr starke Tieffeldverschiebung, die an den Wert

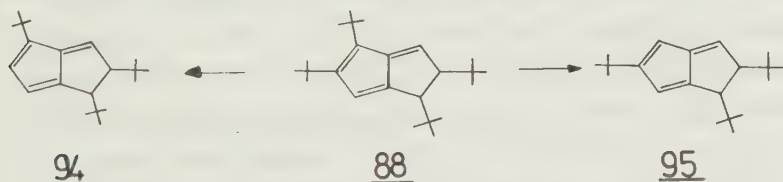
der allylischen Wasserstoffe in Cyclopentadien ($\delta = 2,9$ ppm) heranreicht.



Verbindung	NMR [δ , ppm]		UV λ_{max} [nm]	ϵ
<u>91</u> ^{35,38)}	2,98 (C ₁)	3,23 (C ₅)	268	4.400
<u>92</u> ^{39,40)}	2,65 (C ₁)	3,10 (C ₂)	257 378	13.200 510
<u>93</u> ⁴⁰⁾	2,56 (C ₁)	2,92 (C ₂)	259 384	11.900 438
<u>88</u>	2,3 (C ₁)	2,8 (C ₂)	265 400	17.400 930
<u>94/95</u>	2,4 (C ₁)	2,8 (C ₂)	262 370	15.900 620
<u>99/95</u>	2,3 (C ₁)	2,8 (C ₂)	268 390	15.800 960

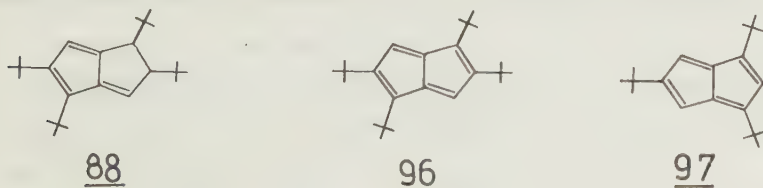
Tab. 1: Spektrenvergleich zwischen 1.5-Dihydro-pentalen (91), 1.2-Dihydro-pentalen (92), 1.2-Dihydro-4.5-dimethylpentalen (94) und den Dihydropentalen-Derivaten 88, 94/95 und 99/95.

Unsere Substanz zeigt jedoch nicht diesen Wert, sondern liegt mit den H-Atomen an C¹ recht gut im Bereich der Protonen, die in Cyclopenten β -ständig zur Doppelbindung zu finden sind ($\delta = 2,3$ ppm). Weiterhin liegen die UV/Vis-Absorptionen im kurz- und langwelligen Bereich bezüglich Wellenlängen und Extinktionen sehr gut bei den Werten, die für die unabhängig von anderen Autoren^{39,40)} erhaltenen Substanzen, z.B. 92 und 93, in Tab. 1 angegeben sind. Dimethylfulven schließlich, das als eigentliche "Stammsubstanz" anzusehen ist, weist analoge spektrale Daten ($\lambda_{\text{max.}} = 265$ nm, $\epsilon = 7900$) auf. Schon früher war von FRITSCHI (unveröffentlicht) die Pyrolyse des Ketons 60, welches zur Darstellung von Cyclooctatetraen 35 dient, vorgenommen worden. Da die von ihm isolierte Verbindung nur noch eine



olefinische tert.-Butyl-Gruppe, jedoch drei olefinische H-Atome besitzt, muß aus 88 durch Abspaltung von Isobuten ein Dihydropentalen 94 oder 95 entstanden sein. Die chemischen Verschiebungen der neuen Signale und ihre Kopplungsparameter erlauben keine eindeutige Zuordnung. Aus sterischen Gründen dürfte jedoch die Bildung von 95 (keine peri-Wechselwirkung) begünstigt sein.

Versuche, das vorliegende 1.5-Dihydropentalen 88 auf der Basis des DAUBEN'schen Dehydrierungsverfahrens⁴¹⁾ (Abwandlung nach VOGEL⁴²⁾)

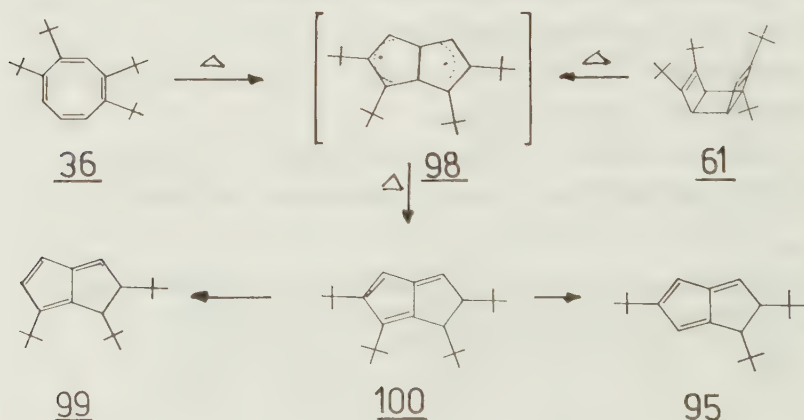


zum Pentalen 96, das noch stabiler sein sollte als das kürzlich von HAFNER⁴³⁾ dargestellte Tri-tert.-butyl-pentalen 97, umzusetzen, miß-

langen ebenso wie Dehydrierungsansätze mittels Chloranil und Di-chlor-dicyano-para-benzochinon. Die Addition von Acetylendicarbon-säureester, die sonst bei Dihydropentalenen sehr leicht abläuft, muß-te im abgeschmolzenen Rohr bei 160°C erzwungen werden. Auf der ana-lytischen Dünnschichtplatte zeigte sich eine neue Substanz, die wegen der geringen Menge jedoch nicht näher untersucht werden konnte.

3.5.2 1.2.4.5-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen (36).

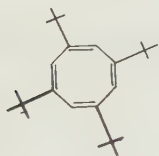
Die Pyrolyse von 36 (oder auch der Vorstufe 61) in Diphenylether (145°C - 155°C, etwa 100 min.) führt zu einem weiteren Dihydropenta-len 99 oder 95 mit nur 3 tert.-Butyl-Gruppen. Auch hier kann wieder keine genaue Zuordnung der Positionen getroffen werden, sterische Gründe sprechen jedoch wie bei der Pyrolyse von 88 für 95. Das Di-hydropentalen 100, welches zwangsläufig als Zwischenprodukt aufgetre-ten sein muß, kann nicht isoliert werden. Es liegen jedoch Hinweise vor, daß die Pyrolyse in Substanz (190°C, abgeschmolzenes Rohr, 25 min.) diese Spezies liefert. Man erhält eine gelbe Substanz, die aufgrund eines von 95 (bzw. 99) verschiedenen Retentionswertes nicht vom



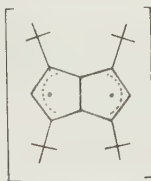
restlichen Cyclooctatetraen abgetrennt werden kann.

3.5.3 1.3.5.7-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen (34).

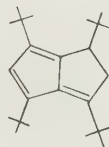
Stufenweise Temperaturerhöhung bis auf 260°C (30 min., abgeschmol-



34



101



102

zenes Rohr) läßt das Cyclooctatetraen 34 praktisch unverändert.

3.6 Diskussion der Ergebnisse.

Die Einführung von vier tert.-Butyl-Gruppen in den Cyclooctatetraenring führt zu Substanzen, die beim Erhitzen keine der sonst üblichen Doppelbindungsverschiebungen und Ringinversionen mehr beobachten lassen. Von den vorliegenden stabilen Isomeren kann durch Epoxid-Bildung die Konstitution des 1.2.5.6-Tetra-tert.butyl-cyclooctatetraens bewiesen werden.

Erhitzen führt jedoch zu Gerüstumlagerungen unter Bildung von 1.5-Dihydropentalenen. Die Tendenz, diesen Isomerisierungen zu folgen, sinkt mit der Zunahme der sterischen Hinderung im biradikalischen Zwischenprodukt (man betrachte 87, 98 und 101). Die in peri-Stellung befindlichen tert.-Butyl-Gruppen erschweren in zunehmendem Maße die bicyclische Anordnung des Molekülgerüsts. So findet die Bildung von 101 nicht mehr statt.

C. Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die Auswirkung von Charge-transfer-Wechselwirkungen und sterischen Hinderungen auf die Stabilität der beiden $[4n]$ Annulene Cyclobutadien und Cyclooctatetraen zu untersuchen.

Es kann mit Hilfe von Infrarot- und Ultraviolett-Messungen festgestellt werden, daß photolytisch erzeugte Cyclobutadiene, z.B. Tetramethylcyclobutadien und Methyl-di-tert.-butyl-cyclobutadien, mit den abgespaltenen Partnermolekülen Charge-transfer-Komplexe ausbilden, wenn diese Acceptoreigenschaften besitzen.

Markante Beispiele sind die unter Matrix-Bedingungen stabilen Komplexe 47 zwischen Tetramethylbutadien und Phthalsäureanhydrid sowie 53 zwischen Methyl-di-tert.-butyl-cyclobutadien und Kohlenmonoxid.

Die sterische Hinderung von zwei tert.-Butyl-Gruppen oder von einem Methyl-Substituenten zusammen mit zwei tert.-Butyl-Gruppen reicht nicht aus, um in Lösung stabile Cyclobutadiene zu erhalten. Der Versuch, 2-Methyl-3.4-di-tert.-butyl-cyclopentadienon (22) durch CO-Abspaltung in das entsprechende Cyclobutadien umzuwandeln, gelingt nur in geringem Ausmaß. Jedoch kann durch IR-Kontrolle während der Belichtung festgestellt werden, daß primär Isomerisierung zum Tricyclopentanon 51 erfolgt (Bestrahlung mit $\lambda > 320$ nm) und aus diesem Kohlenmonoxid unter Bildung des Cyclobutadien-Derivats 23 eliminiert wird.

Das Einführen von vier tert.-Butyl-Gruppen in das Cyclooctatetraen-Molekül bewirkt, daß keine Ringinversionen und Doppelbindungsverschiebungen - selbst bis zu Temperaturen von 165°C - mehr ablaufen. Es liegen thermisch erstaunlich stabile Isomere vor. Die Konstitution von 1.2.5.6-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen (35) ist durch Epoxidierungsreaktionen bewiesen worden.

Bei stärkerem Erhitzen findet eine Gerüstumlagerung der Cyclooctatetraen-Derivate 35 und 36 zu 1.5-Dihydropentalenen statt. Die hierfür notwendigen Temperaturen (150 - 180°C) sind im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Überraschend niedrig.

D. Experimenteller Teil.

Allgemeine Angaben.

I. Spektrographen:

NMR : VARIAN T 60, EM 360, XL 100

Alle chemischen Verschiebungen in den Spektren sind auf TMS als internen Standard bezogen und in der δ -Skala ausgedrückt.

IR : BECKMANN IR8, PERKIN-ELMER 157

UV : CARY 15

II. Lampen:

Hg-HD : OSRAM HBO 200/2, HANOVIA 450W Typ 679 A 36 und HANOVIA 550W Typ 673 A 36

Hg-ND : RAYONET Photoreaktor 185/254 nm, RPR 100, 375W, der SOUTHERN NEW ENGLAND ULTRAVIOLET COMPANY, USA

GRÄNTZEL Spirallampe 254 nm, 150 W

" Flächenlampe " 280 W

" Tauchlampe " 70 W

" Photoreaktor " 400 W

III. Temperierbare IR- und UV-Zellen.

Verwendet wurde die BECKMANN-RIIC-Zelle, Typ VLT-2, für Tieftemperatur-Infrarot-Untersuchungen mit CaF_2 Fenstern, für UV-Untersuchungen von -196°C bis -80°C mit Quarzfenstern. Ferner diente für UV-Messungen ein CARY-Liquid-Helium-Dewar mit HELIMA-Quarküvetten.

IV. Dünnschichtchromatographische Platten.

Es wurden selbst gegossene DC-Platten unter Verwendung von SiO_2 des Typs MN-Kieselgel P/UV₂₅₄, gipshaltig der Fa. MACHERY, NAGEL & CO. verwendet. Zur Herstellung der Platten wurden 65 g SiO_2

mit 95 ml Wasser zwei Minuten lang geschüttelt, dann zügig mit dem DESAGA-Streichgerät auf drei Platten 20 x 20 cm mit 0,75 mm Dicke aufgetragen. Nach kurzem Antrocknen wurde eine Stunde auf 40°C vorgewärmt, sodann bei 120°C zwei Stunden aktiviert.

V. Materialien für die Säulenchromatographie.

Kieselgel der Fa. MACHERY, NAGEL & CO. für Säule, 0,05 - 0,2 mm; außerdem SiO_2 für Trockensäulen der Fa. WOELM, Aktivität III nach BROCKMANN & SCHODDER mit 254 nm Fluoreszenzindikator.

VI. Apparaturen für präparative Matrix-Isolierarbeiten.

a) Allgemeines:

Zur Beobachtung von hochreaktiven Molekülen wird die Matrix-Isolier-Technik angewendet^{45,46}). Dabei werden die Lösungen der Photovorstufen in Quarzgefäßen mit flüssigem Stickstoff zu organischen Gläsern abgeschreckt. Infolge der hohen Viscosität dieser Gläser (Tabelle unter c) ist eine Diffusion unmöglich, und Folgereaktionen bleiben während der Belichtung aus. Diese erfolgen dann während des Auftauvorganges. Die Matrix-Lösungsmittel sind gezielt auf Löslichkeit, Lichtdurchlässigkeit und Ribbildung (härteabhängig) abzustimmen. Mitunter ergeben erst Mischungen eine gute Kombination der gewünschten Eigenschaften.

b) Belichtungsgefäße, Dewars:

Zum Einfrieren der Matrices wurden von der Fa. GRÄNTZEL, Karlsruhe hergestellte Herasil- und Suprasil-Rohre benutzt. Die Rohre hatten am oberen Ende einen Kernschliff NS 10 und wurden von einem Euter mit sechs Hülsenschliffen gehalten. Auf diese Art und Weise konnte problemlos unter Stickstoff gearbeitet werden. Die Belichtungs-Dewars, ebenfalls von der Fa. GRÄNTZEL hergestellt, erlaubten bei einer Höhe von 60 cm und einem Durchmesser von 8 cm das Einführen des gesamten Rohrbündels. Während der Belichtung wurden die Dewars ständig mit

einer Öldiffusionspumpe evakuiert. Das Nachfüllen des flüssigen Stickstoffs wurde automatisch durchgeführt.

c) Matrix-Viscositäten bei 77K:

2-Methyl-tetrahydrofuran	ca. 10^{19}	Pa s*
3-Methyl-pentan	$2,6 \times 10^{11}$	"
2-Methyl-pentan	$2,4 \times 10^{12}$	"
2-Methyl-butan	10^5	"
2-Methyl-penten-(1)	10^{15}	"
Methyl-cyclohexan	10^{16}	"
Rigisolve	10^6	"
n-Propanol	$> 10^9$	"

*Pa s = Pascalsekunde
 $\hat{=}$ 0,1 Poise

VII. Lösungsmittel.

Alle zur Matrix-Herstellung und zur Chromatographie verwendeten Lösungsmittel stammten von der Fa. MERCK. Sie wurden über den üblichen Trockenmitteln destilliert, und wenn nötig, über Al_2O_3 gefiltert, entgast und mit Stickstoff belüftet.

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Verwendet wurde grundsätzlich ein zugeschmolzenes Röhrchen, als Meßgerät diente eine Tottoli-Schmelzpunktsapparatur der Fa. BÜCHI.

Beschreibung der Versuche.

(Die Versuche tragen die Nummerierung des entsprechenden Kapitels im allgemeinen Teil)

1.2 Synthese der Photovorstufe 19.

Sorgfältig gereinigtes Dibromid 44 wurde in absolutem Ether aufgenommen und unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß mit einer Lösung von DBU²⁰⁾ in Ether versetzt. Die Lösung färbte sich tiefblau. Man erhitzte ca. 20 Stdn. zum Sieden. Nach Ansäuern wurde wie üblich aufgearbeitet. Das trockene Rohprodukt konnte durch Waschen mit Methanol gereinigt werden, während Chromatographie und Umkristallisieren mißlingen.

Ansatz : 16 g 44 (0,037 mol) in 300 ml Ether
22 g DBU (0,145 mol = 100% Überschuß) in 50 ml Ether

Ausbeute : 6,5 g - 7,5 g Rohprodukt 19 (66 - 78% d.Th.)

Schmp. : 112 - 114°C

IR (CCl₄) : 1790 cm⁻¹, 1825 cm⁻¹ (Anhydrid)

NMR (CDCl₃) : 1,10 ppm (6 H, s)
1,65 ppm (6 H, s)
5,60 - 6,20 ppm (4 H, m)

UV(PE) : $\lambda_{\max} = 251 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3600$)

C, H-Analyse : C₁₆H₁₆O₃ (256,3)

	C	H
ber.	74,9%	6,30%
gef.	74,6%	6,35%

1.3 Photofragmentierung von Anhydrid 19.

Raumtemperaturphotolyse.

Eine etherische Lösung von 19 (0,5 g in 300 ml) wurde im Hg-ND-Photoreaktor über 25 min. unter Wasserkühlung belichtet, nach Abziehen des Ethers wurde der Rückstand mit Petrolether aufgenommen und mit Natronlauge gewaschen. Die vorhandenen Kohlenwasserstoffe in der organischen Phase wurden nach Trennung an SiO_2 und Vergleich mit authentischen Proben identifiziert als:

10 mg 45, 13 mg Gemisch aus 17, 45 und 46^{21,22}).

Phthalsäureanhydrid wurde, da es nach der Hydrolyse in der wässrigen Phase als Salz der Säure vorlag, nach Überführen in die freie Säure und Verestern mit Diazomethan als Diester nachgewiesen.

Tieftemperaturphotolyse.

Die entgaste Lösung (0,05 molar an 19) des Matrix-Gemisches (Ether/Petrolether/Tetrahydrophoran = 2/1/2) wurde in dünnen Quarzrohren nach dem Abschrecken mit flüssigem Stickstoff 3,5 Stdn. belichtet (Hg-ND, Vycor). Nach kurzer Zeit war die Matrix tiefrot. Die Farbe blieb auch bestehen, wenn das Licht über längere Zeit ausgeschaltet wurde. Sie verschwand beim Auftauen der Matrix. Aufarbeiten und Nachweis erfolgten wie oben. Insgesamt wurden 800 mg 19 in zehn verschiedenen Ansätzen belichtet. Es fanden sich 120 mg des Dimeren 17.

Tieftemperaturphotolyse unter UV-Kontrolle.

Eine Lösung des Matrix-Gemisches, die $2,34 \times 10^{-3}$ molar an 19 war, wurde im CARY-Dewar zur Matrix abgeschreckt und belichtet. Man nahm Spektren vor der Belichtung bei Raumtemperatur und bei -196°C , sowie während der Belichtung in kurzen Zeitabständen auf.

Außerdem wurde nach dem Auftauen ein Raumtemperatur-Spektrum registriert.

Bereits nach 10 min. Belichtungszeit war ein Maximum bei 495 nm feststellbar, es erreichte nach etwa 60 min. seinen Höchstwert: $\epsilon = 1600$ (die Konzentrationsveränderung durch das Abkühlen betrug etwa 30% und wurde bei der Berechnung berücksichtigt).

2.1.2 Tieftemperaturbestrahlung des 2-Methyl-3.4-di-tert.-butyl-cyclopentadienons (22).

2.1.2.1 IR-spektroskopische Untersuchungen.

Die Messungen wurden mit Rigisolve als Lösungsmittel bei einer Schichtdicke von 1 mm ohne Vergleichszelle, nur mit einem Abschwächer im Vergleichsstrahl durchgeführt. In der Belichtung bei -196°C trat nach 4 Stdn. nur eine leichte Abnahme der CO-Schwingung bei 1705 cm^{-1} auf, nach dem Auftauen fanden sich auf der analytischen DC sehr geringe Kohlenwasserstoffspuren.

Die Belichtung bei -110°C führte nach sehr kurzer Zeit zum Entstehen der 1770 cm^{-1} -Linie, die bereits nach 40 min. die alleinige CO-Schwingung darstellte. Weiteres Bestrahlen bis zu 110 min. führte zu einer Abnahme dieser Linie, ohne daß jedoch eine merkliche Erhöhung der Kohlenmonoxid-Absorption bei 2130 cm^{-1} zu beobachten war. Nach Beenden der Belichtung wurde langsam aufgewärmt. Die geringe C-O-Bande verschwand völlig, die 1770 cm^{-1} -Linie blieb bis -45°C bestehen, sie verschwand erst beim Erreichen von Raumtemperatur. Jetzt lag wieder die ursprüngliche Carbonyl-Absorption des Ausgangsproduktes vor. Auf der analytischen DC fanden sich deutliche Spuren von Kohlenwasserstoffen.

2.1.2.2 Präparative Matrix-Belichtungen.

Die Belichtung der entgasten Matrix erfolgte mit Hg-ND-Licht (Vycor) über 4,5 Stdn. Beim Erweichen der Matrix, die kaum gaste, fiel ein krümeliges weißes Produkt aus, welches nur nach mehrfachem Spülen der Rohre mit Ether herausgelöst werden konnte. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde mit sehr wenig Ether das übrige Reaktionsgemisch aus diesem Niederschlag herausgelöst und mittels Chromatographie an SiO_2 aufgetrennt. Mit Petrolether erhielt man ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, welches sich nicht weiter auftrennen ließ (fraktionierte Sublimation, Kugelföhen-Destillation, Gaschromatographie), ohne daß eine Zersetzung der Substanzen auftrat. Des weiteren lagen geringe Mengen des Cyclopentadienons 24 vor.

Kohlenwasserstoffgemisch 54 und 55:

NMR (CCl_4)	:	1,45 ppm (1 H,s)	1,16 ppm (18 H,s)
		1,40 " "	1,14 " "
		1,34 " (2 H,s)	1,12 " (9 H,s)
		1,30 " (6 H,s)	1,10 " "
		1,27 " (3 H,s)	1,08 " (18 H,s)
		1,26 " "	

MS (Feldionisation) : $m/e = 356$ (M^+ , $\text{C}_{26}\text{H}_{44}$)

Dimeres 56 oder 57:

NMR (CDCl_3)	:	3,28 ppm (2 H,s)
		1,40 " (6 H,s)
		1,32 " (18 H,s)
		1,20 " (18 H,s)

IR (CCl_4) : 1755 cm^{-1} (Carbonylschwingung)

Schmp. : $173 - 76^\circ\text{C}$ (Gasentwicklung)

MS(Feldionisation): $m/e = 412$ (M^+ , $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2$)

MS(Elektronenstoßionisation) $m/e = 412$ (M^+), sowie verschiedene parallele und sich überkreuzende Abbaureihen, die den Abbau von

zweimal Kohlenmonoxid, sowie dreimal C_4H_8 zeigten. Als Bruchstücke des verbleibenden Achtringes wurden jeweils Acetylen- und Benzol-Derivate festgestellt.

C,H-Analyse	:	C	H
ber.		81,5%	10,7%
gef.		79,5%	10,7%

Versuche zur Reduktion von 56 (bzw. 57):

10 mg der Substanz wurden in Ether gelöst und mit $LiAlH_4$ unter Rückfluß gehalten. Nach Aufarbeiten und Chromatographie an SiO_2 (Präparative Dünnschicht, $CHCl_3/CH_3OH = 40/1$) wurde bei 10^{-2} mm Hg und $120^\circ C$ sublimiert.

Schmp.	:	$195 - 200^\circ C$ (Gasentwicklung)
IR (CCl_4)	:	1720 cm^{-1} (Carbonylschwingung)
		3400 cm^{-1} (OH-Schwingung)

Versuche zur Isolierung von Raumtemperatur-Photo-Dimeren und Diels-Alder-Dimeren des Dienons 22:

Das Cyclopentadienon wurde in absolutem Ether bis zur Entfärbung (80 min.) mit Hg-ND (Vycor) belichtet. Ebenso wurde die Substanz unter Rückfluß in Ether bis zur Farblosigkeit der Lösung gehalten. In beiden Fällen fanden sich bei der Chromatographie an SiO_2 mit wechselnden Lösungsmittelgemischen nur unreine Fraktionen. Eine saubere Abtrennung und Charakterisierung konnte nicht erreicht werden.

2.1.3 Bestrahlung von 2-Methyl-4.5-di-tert.-butyl-cyclopentadienon (24).

Nach sorgfältigem Entgasen der Riginolve-Lösung wurde zur Matrix abgeschreckt und mit Hg-ND (Vycor) über 4,5 Stdn. belichtet. Das Auftrennen des Reaktionsgemisches an SiO_2 (präparative DC, Petrolether) ergab neben restlichem Ausgangsprodukt keine Kohlenwasserstoffe und nur geringe Mengen von 22.

Versuche zur Isolierung von Raumtemperatur-Dimeren und Diels-Alder-Dimeren des Dienons 24:

Wie schon oben beschrieben, wurde auch dieses Cyclopentadienon bis zur Farblosigkeit belichtet, bzw. erhitzt. Abgesehen von der Tatsache, daß hier die Reaktionszeiten bis zur Entfärbung nur kurz waren, ist kein Unterschied zum Cyclopentadienon 24 festzustellen. Auch hier konnten keine definierten Produkte ermittelt werden.

2.1.4 Bestrahlung von Anhydrid 48.

Eine 10^{-2} molare, entgaste Rigisolve-Lösung des Anhydrids 48 wurde als Matrix über 4 Std. belichtet (Hg-ND, Vycor, Photoreaktor). Die leicht gelb gefärbte Matrix wurde beim Auftauen kaum heller, die Gasentwicklung war sehr gering. Neben geringen Mengen der beiden Cyclopentadienone 22 und 24 fanden sich beim Aufarbeiten an SiO_2 (analytische DC, wechselnde Gemische aus Ether und Petrolether) keine weiteren Substanzen.

Die Raumtemperatur-Photolyse des Anhydrids 48 wurde unter Wasserkühlung einer etherischen Lösung (1 g in 300 ml) im Hg-ND-Photoreaktor vorgenommen. Bereits nach 10 min. war die Lösung tieforange gefärbt. Nach schnellem Entfernen des Lösungsmittels wurde auf einer Trockensäule (SiO_2 mit 10% H_2O desaktiviert, 2 cm x 50 cm, Bz/PE = 1/1) chromatographiert. Nach Zerschneiden des Nylonschlauches wurde das Lösungsmittel vom Kieselgel entfernt und mit Hilfe von Petrolether eluiert. Zur endgültigen Reinigung wurde sublimiert.

Alle spektroskopischen Daten entsprechen jenen von FRITSCHI²³). Die Ausbeute beträgt je nach Arbeitsgeschwindigkeit 70 - 100 mg 22 sowie 40 - 50 mg 24.

2.2.2 Darstellung von Anhydrid 28.

4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1):

Tri-tert.-butyl-phenol(62) wurde in Eisessig suspendiert, und nach Zugabe des Methanols auf -10°C abgekühlt. Man tropfte Brom unter Temperaturkontrolle (nicht über 0°C) zu. Nach Zugabe von Wasser wurde der Niederschlag scharf abgesaugt und in Petrolether aufgenommen. Die getrocknete Lösung wurde eingeengt und zur Kristallisation gebracht. Umkristallisieren aus Petrolether.

Ansatz	: 16 g <u>62</u> (0,06 mol)
	60 ml Eisessig
	60 ml Methanol
	12 g Br_2 (0,075 mol = 25% Überschuß)
Ausbeute	: 20 g Bromid (0,059 mol = 95% d.Th.)
Schmp.	: $80,5 - 82^{\circ}\text{C}$ (Lit.: $80 - 81^{\circ}\text{C}$)
NMR (CCl_4)	: 1,18 ppm (9 H,s)
	1,26 " (18 H,s)
	6,90 " (1 H,s)

2.4.6-Tri-tert.-butyl-4-acetoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (63):

Bromid und Kaliumacetat wurden, in Eisessig suspendiert, 8 Stdn. bei $60 - 65^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Ether extrahiert und eingeengt. Das verbleibende braune Öl konnte aus Methanol mit geringem Wassergehalt umkristallisiert werden.

Ansatz	: 60 g Bromid (0,18 mol)
	120 g Kaliumacetat (1,2 mol)
	500 ml Eisessig, 800 ml Ether zum Extrahieren.
Ausbeute an <u>63</u>	: 43 g (0,14 mol = 80% d.Th.)
Schmp.	: $76 - 77,5^{\circ}\text{C}$ (Lit.: $76 - 77^{\circ}\text{C}$)

NMR (CCl_4)	: 0,95 ppm (9 H,s)
	1,21 " (18 H,s)
	2,05 " (3 H,s)
	6,43 " (2 H,s)

1-Acetoxy-2-hydroxy-3.6-di-tert.-butyl-benzol (64):

Acetat 63 wurde in Benzol 2 Stdn. lang mit HD-Licht (HANOVIA, Pyrex) bestrahlt. Während des Belichtens wurde Stickstoff durchgeblasen. Nach Abziehen des Lösungsmittels fiel ein Teil des Produkts in Form von weißen Nadelchen aus. Das verbleibende gelbe Öl wurde an SiO_2 (Säule, Benzol/Petrolether = 2/3) chromatographiert. Die fünfte Fraktion enthielt das gesuchte Produkt.

Ansatz : 30 g Acetat 63 (0,095 mol)
(jeweils 3 g in 1200 ml Benzol gelöst)

Ausbeute an 64 : 10,5 g (0,04 mol = 42% d.Th.)

Schmp. : 175 - 176°C (entspricht Lit.)

IR (KBr) : 1750 cm^{-1} (Carbonylschwingung)
3430 cm^{-1} (OH-Schwingung)

NMR (CDCl_3) : 1,31 ppm (9 H,s)
1,39 " "
2,37 " (3 H,s)
6,87 " (1 H,d,J = 8 Hz)
7,08 " (1 H,d,J = 8 Hz)

3.6-Di-tert.-butyl-ortho-benzochinon (65):

Eine 80 prozentige wässrige Methanol-Lösung wurde 0,1 molar an NaHCO_3 und Acetat 64 eingestellt. Nach Zugabe von MnCl_2 wurde so lange Sauerstoff durchgeblasen, bis alle Nadelchen verschwunden waren, und eine tiefrote Lösung vorlag. Zur Aufarbeitung zog man das Methanol ab, extrahierte den verbleibenden Brei mehrfach mit CCl_4 , trocknete

und engte ein. Umkristallisation aus CCl_4 bei -10°C ergab tiefrote glänzende Rhomben.

Ansatz : 10 g Acetat 64 (0,033 mol)
330 ml 80%iges Methanol
2,8 g NaHCO_3
40 mg MnCl_2

Ausbeute an 65 : 7 g (0,032 mol = 97% d.Th.)

Schmp. : $200 - 204^\circ\text{C}$ (entspricht Lit.)

IR (CCl_4) : 1660, 1680 cm^{-1} (Carbonylschwingung)

NMR (CCl_4) : 1,28 ppm (18 H,s)
6,78 " (2 H,s)

2.5-Di-tert.-butyl-muconsäureanhydrid (66):

Zur etherischen Lösung des Chinons 65 wurde frische Lösung von Monoperphthalsäure⁴⁴⁾ in Ether gegeben. Man ließ so lange stehen, bis die Lösung entfärbt war. Evtl. mußte neue Persäure zugegeben werden. Es wurde von ausgefallener Phthalsäure abfiltriert und, nach Abziehen des Lösungsmittels, der Rückstand mit Benzol/Petrolether = 1/1 extrahiert.

Ansatz : 6,5 g Chinon 65 (0,03 mol)
60 ml 0,5-molare Persäurelösung

Ausbeute an 66 : 5,3 g (0,022 mol = 75% d.Th.)

Schmp. : 96°C (Lit.: $99 - 100^\circ\text{C}$)

IR (CCl_4) : 1735, 1770 cm^{-1} (Anhydrid-Banden)

NMR (CCl_4) : 1,25 ppm (18 H,s)
6,22 " (2 H,s)

1.4-Di-tert.-butyl-cyclobuten-1.4-dicarbon säureanhydrid (28):

Eine 0,01-molare Lösung von 66 in Ether wurde 20 - 25 min. bei Raumtemperatur mit Hg-HD (HANOVIA, Solidex) bestrahlt. Abziehen des Lösungsmittels, gefolgt von mehrfachem Umkristallisieren aus PE und Sublimation, führte zu reinem Produkt. Chromatographie an SiO_2 zersetzte die Substanz, auch geringe Wassermengen führten zu einer Ausbeute-Verringerung.

Ansatz	: 6,0 g Anhydrid <u>66</u> (0,025 mol)
	Belichtung in mehreren Ansätzen
Ausbeute an <u>28</u>	: 3,1 g (0,013 mol = 52% d.Th.)
Schmp.	: 64°C
IR (KBr)	: 1765, 1825 cm^{-1} (Anhydrid-Bande)
NMR (CCl_4)	: 1,30 ppm (18 H, s)
	6,40 " (2 H, s)
UV (Ethanol) λ_{max}	: 251 nm ($\epsilon = 1780$)

2.2.3 Photospaltung von Anhydrid 28.

Das Anhydrid wurde als 0,01-molare Lösung (Methylbutan/Ether = 1/1) in dünnen Quarzrohren bei -196°C 3 Stdn. lang mit Hg-ND (Vycor) belichtet. Die schmelzende Matrix wurde unter N_2 in einen Kolben überführt und wieder eingefroren. Durch Absublimieren des Lösungsmittels erhielt man eine tiefrote ölige Flüssigkeit, die sofort auf einer Säule (SiO_2 , PE, -35°C) chromatographiert wurde. Das eluierbare Cyclopentadienon stellte sich als die bereits bekannte Substanz 31 heraus (Vergleich mit authentischem Material). Die mehrfache Wiederholung dieses Versuchs, unter Variation der Bedingungen, bei der Sublimation sowohl als auch der Chromatographie, führte nicht zum Erfassen des Cyclopentadienons 32.

Die von den erfolglosen Versuchen zur Isolation von 31 verbliebenen

Substanzgemische wurden auf SiO_2 (präparative DC, wechselnde Ether/PE-Gemische) aufgearbeitet. Es fanden sich als bereits bekannte und daher mit Hilfe von authentischen Substanzen charakterisierbare

Produkte: syn-Tri-cyclus 61

Cyclopentadienon 31

Monoketon 60

Ausbeutebestimmungen wurden nicht durchgeführt, da an SiO_2 zum Teil recht große Substanzverluste auftraten.

3.2 Darstellung der Cyclooctatetraene.

Pyrolyse des Tricyclus 61 zum Cyclooctatetraen 36 :

Eine dickwandige Ampulle wurde mit dem Tricyclus zu etwa einem Zehntel gefüllt, unter Stickstoff eingefroren und abgeschmolzen. Das rotbraune Öl, welches nach 15 min. Erhitzungsdauer auf 190°C vorlag, ließ sich nicht sauber auftrennen. Es lag neben Tricyclus 61 und Cyclooctatetraen 36 ein weiteres gelbes Produkt vor, welches keinen genügend großen Unterschied im Retentionswert besaß. Daher wurde eine Pyrolyse unter NMR-Kontrolle in Diphenylether durchgeführt. Nach etwa 2 Stdn. bei 145°C waren die Protonen des Cyclobutan-Rings von 61 zu Gunsten der olefinischen Protonen von 36 verschwunden. Das Gemisch ließ sich jetzt an SiO_2 auftrennen.

Pyrolyse des Monoketons 60 zum Cyclooctatetraen 35 :

Erhitzen von 60 bei 170°C über eine Stunde im abgeschmolzenen Rohr lieferte das erwartete Cyclooctatetraen 35. Reinigung an SiO_2 (präparative DC, Ether/PE = 1/35).

Pyrolyse des Tricyclus 80 zum Cyclooctatetraen 34 :

Der Tricyclus ließ sich ohne Komplikationen im abgeschmolzenen Rohr unter N_2 (5 Stdn. Reaktionszeit bei $145^\circ C$) zum Cyclooctatetraen umsetzen. Die Auftrennung des Gemischs erfolgte an SiO_2 (präparative DC, PE).

3.3 Konstitutionsbeweis für 1.2.5.6-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen (35).

Zu einer etherischen Lösung von 35 wurde 3-Chlorperbenzoesäure gegeben. Nach 5 Tagen wurde das Lösungsmittel abgezogen, in CCl_4 aufgenommen, und mit Natronlauge zum Abtrennen der Säuren gewaschen. Das Aufarbeiten ergab neben geringen Mengen nicht umgesetzten Ausgangsproduktes 35 das Monoepoxid 81, sowie das Bisepoxid 82.

Monoepoxid 81:

Schmp.	: $92 - 94^\circ C$			
IR (CCl_4)	: 900, 1105 cm^{-1} (Epoxid-Banden)			
NMR (CCl_4)	:	0,92 ppm (9 H, s)	3,26 ppm (1 H, m)	
	:	1,06 " "	5,42 " "	
	:	1,13 " "	5,70 " "	
	:	1,20 " "	5,90 " "	
C,H-Analyse	:	C	H	
	ber.	83,7%	11,6%	
	gef.	83,8%	11,4%	
MS	:	$m/e = 287 (M^+ - 57)$		
		231 ($M^+ - 57 - 56$)		
		175 ($M^+ - 57 - 2 \times 56$)		
		57 (C_4H_9)		

Bisepoxid 82:

Schmp.	: 121 - 123°C
IR (CCl ₄)	: 880, 918 cm ⁻¹ (Epoxid-Bande)
NMR (CCl ₄)	: 0,94 ppm (18 H,s)
	1,22 " "
	2,82 " (2 H,s)
	5,92 " "
C,H-Analyse	: C H
	ber. 80,0% 11,1%
	gef. 80,4% 11,3%
MS	: m/e = 360 (M ⁺)

Epoxidierung des Monoepoxids 81 zum Bisepoxid 82:

Unter den gleichen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen wie oben wurde 81 erneut epoxidiert. Die Identifizierung des Produkts erfolgte durch Vergleich mit den Daten von bereits vorhandener Substanz. Es entstand kein anderes Produkt außer 82.

Versuch zur Anlagerung von OsO₄ an Cyclooctatetraen 35:

Cyclooctatetraen 35 wurde mit der doppelten molaren Menge an OsO₄ neben überschüssigem Pyridin in CH₂Cl₂ gelöst. Nachdem die Lösung einige Tage gestanden hatte, wurde am Rotavapor eingeeengt und mit PE versetzt. Durch Abkühlen konnten einige gelbe Kristalle erhalten werden, die jedoch auch in einer Blindprobe entstanden. Die vollständige Ausgangssubstanz (35) befand sich im Petrolether. Die gelben Kristalle stellten das bereits von CRIEGEE¹⁷⁾ beschriebene OsO₄-Pyridin-Addukt dar.

IR (Nujol)	: 370, 890, 920 und 960 cm ⁻¹
Schmp.	: 71°C

3.4 Untersuchung der Bindungsverschiebungen.

Die Cyclooctatetraene 35 und 36 wurden in frisch destilliertem Diphenylether aufgelöst (ca. 60 mg in 1,5 ml) und jeweils von Raumtemperatur bis 165°C im NMR-Spektrometer vermessen. Die Stufen der Temperatur-Erhöhungen betrugen 20°C. Um Aussagen über Linienverbreiterungen machen zu können, wurde jeweils nach Erreichen einer neuen Temperatur das Spektrum anhand der Qualität der tert.-Butyl-Signale optimiert. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Spezial-Thermometer direkt in der Lösung. Bei keiner der beiden Substanzen veränderte sich das Raumtemperatur-Spektrum.

3.5 Thermische Umwandlung der Cyclooctatetraene zu 1.5-Dihydropentalenen.

3.5.1 1.2.5.6-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen (35):

Substanz 35 wurde im Glasrohr eingeschmolzen und 15 min. bei 180°C erhitzt. Nach der Chromatographie an SiO₂ (analytische DC mit Ether/PE= 1/35) lagen drei gelbe Substanzen vor, von denen eine bestimmt werden konnte: Dihydropentalen 88 (erste gelbe Zone).

Schmp.	: 61 - 63°C		
IR (CCl ₄)	: 2950 cm ⁻¹		
NMR (CCl ₄)	: 0,80 ppm (9 H,s)	2,3 ppm (1 H,m)	
	0,86 " "	2,7 " "	
	1,30 " "	5,8 " "	
	1,38 " "	6,5 " "	
UV (PE) λ _{max}	: 255 (ε= 13800)		
	265 (ε= 17400)		
	274 (ε= 16200)		
	283 (ε= 8700)		
	400 (ε= 930)		

MS (Feldionisation): $m/e = 328 (M^+)$
271 ($M^+ - 57$)
215 ($M^+ - 57 - 56$)

Pyrolyse von 1.2.5.6-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen (35)
nach FRITSCHI:

Die Substanz wurde im abgeschmolzenen Rohr 35 min. bei 200 - 210°C erhitzt. Neben restlichem 88 fand sich eine ölige gelbe Substanz, die anhand der spektroskopischen Daten als Dihydropentalen 94 oder 95 identifiziert wurde.

Dihydropentalen 95 (bzw. 94):

NMR (CCl_4)	: 0,82 ppm (9 H, s)	2,85 ppm (1 H, m)
	0,90 " "	5,60 " (1 H, s)
	1,20 " "	5,85 " (1 H, m)
	2,40 " (1 H, m)	6,40 " "
UV (PE) λ_{max}	: 262 nm (keine Angaben über Einwaage)	
	270 nm	
	370 nm	

Schätzungsweise liegen die Extinktionswerte jedoch in der Größenordnung der anderen Dihydropentalene.

Versuche mit dem Dihydropentalen 88:

- Die Substanz wurde mit Chloranil im Überschuß in Benzol gelöst und eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Lösung veränderte ihre Farbe nicht, auf der analytischen Dünnschichtplatte (SiO_2 , PE) zeigte sich keine neue Substanz.
- Der Versuch, aus 88 und Acetylendicarbonsäure ein Diels-Alder-Dimeres herzustellen, mißlang: Erhitzen des Reaktionsgemischs bis auf 160°C (zugeschmolzenes Rohr) war ebenso erfolglos, wie

die Reaktion unter Rückfluß in Benzol (3 Stdn.) und in Ether (24 Stdn.).

c) Zur Dehydrierung wurde Dihdropentalen 88 in CH_2Cl_2 über eine Stunde mit Triphenylcarboniumtetrafluoroborat am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch etwa eine halbe Stunde mit HMPT gerührt. Es war jedoch keine Veränderung der Substanz (analytische DC und NMR-Spektrum) feststellbar.

3.5.2 1.2.4.5-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen (36):

Zur Pyrolyse wurde die Substanz in einer Glasampulle eingeschmolzen und 15 min. bei 200°C erhitzt. Das intensiv orange gefärbte Gemisch, welches noch sehr viel 36 enthielt, konnte auf SiO_2 nicht sauber aufgetrennt werden. Zudem färbten sich in Gegenwart von Sauerstoff die gelben Substanzflecke blaugrün. Auf Al_2O_3 oder auf SiO_2 in Abwesenheit von Sauerstoff blieb diese seltsame Farbveränderung aus. Leider führten Flüssigkeitschromatographie ebenso wie Gaschromatographie und Kugelrohr-Destillation zu keiner sauberen Trennung. Die Pyrolyse wurde daher im NMR-Rohr in Diphenylether bei 140°C wiederholt. Nach etwa 2 Stdn. wurde die intensiv rote Lösung mit Hilfe einer Säule (SiO_2 , PE) aufgetrennt.

Fraktion 1: Ausgangsprodukt 36

Fraktion 2: gelbes Öl, nicht identifizierbar

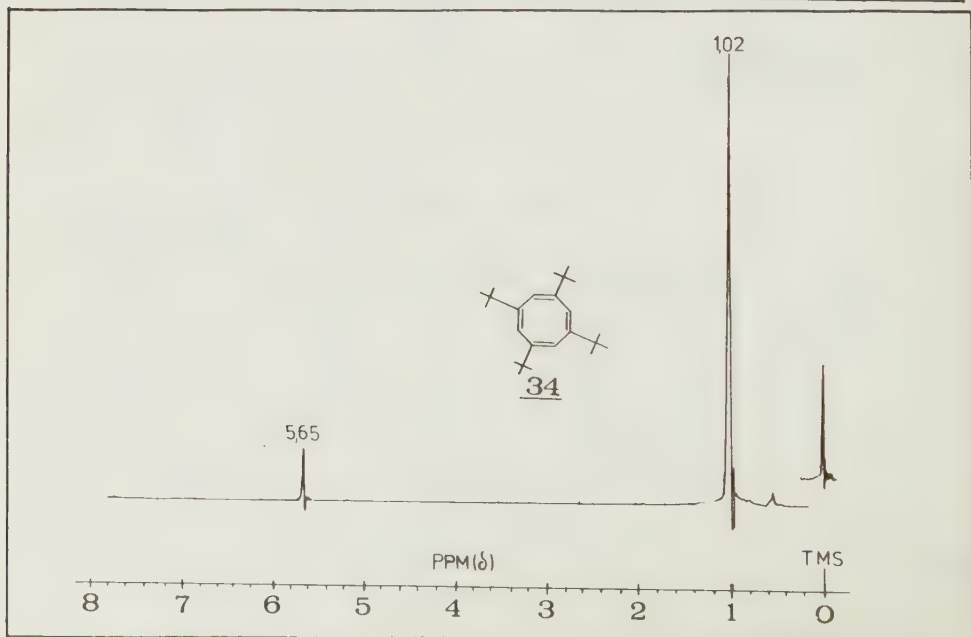
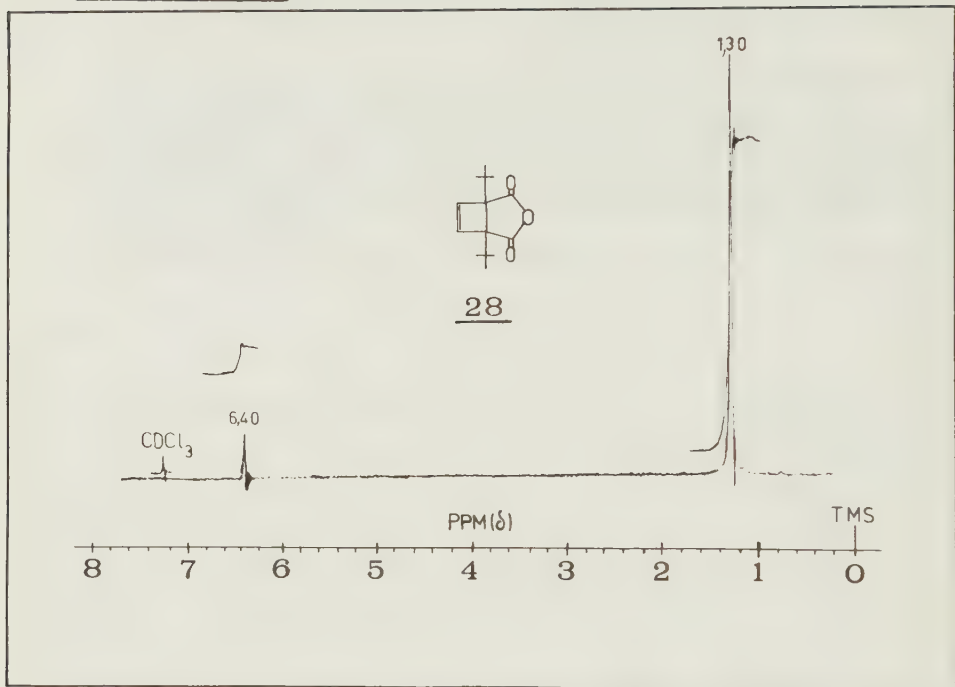
Fraktion 3: gelbes Öl, Dihdropentalen 95 (bzw. 99)

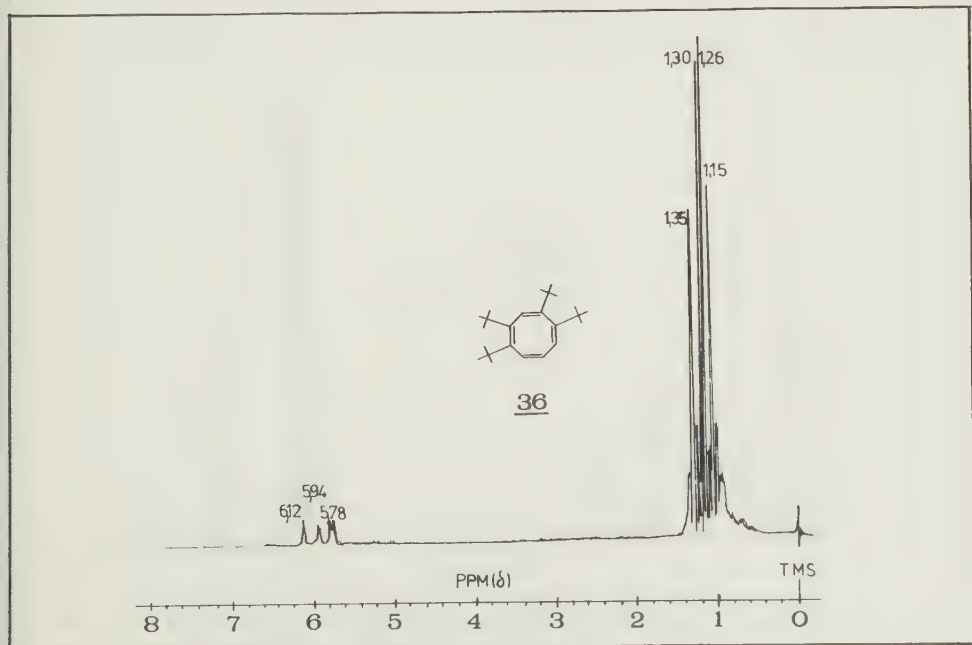
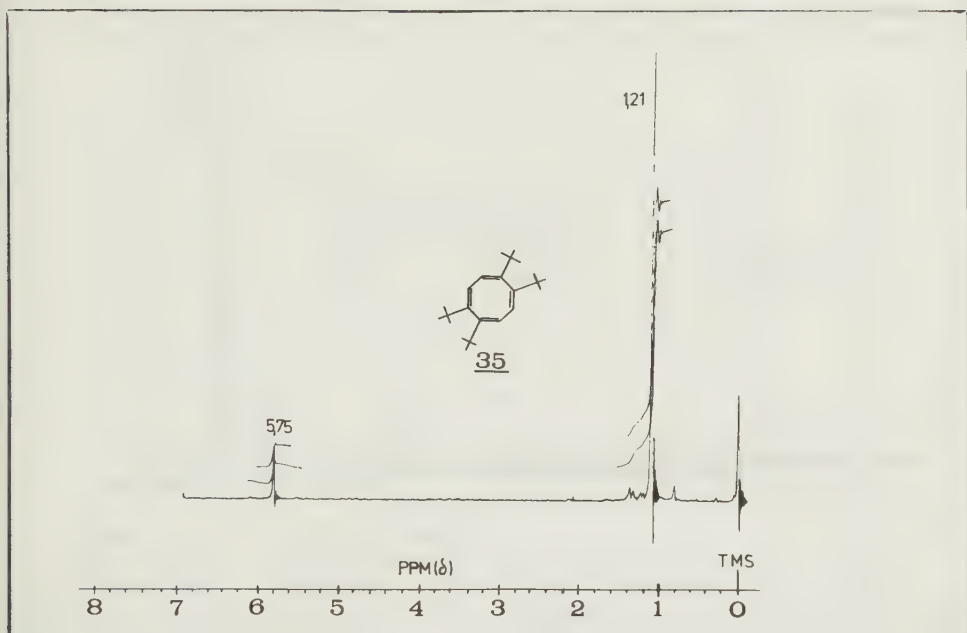
NMR (CCl_4)	: 0,80 ppm (9 H,s)	2,82 ppm (1 H,m)
	0,86 " "	5,53 " "
	1,20 " "	6,14 " "
	2,33 " (1 H,m)	6,50 " "

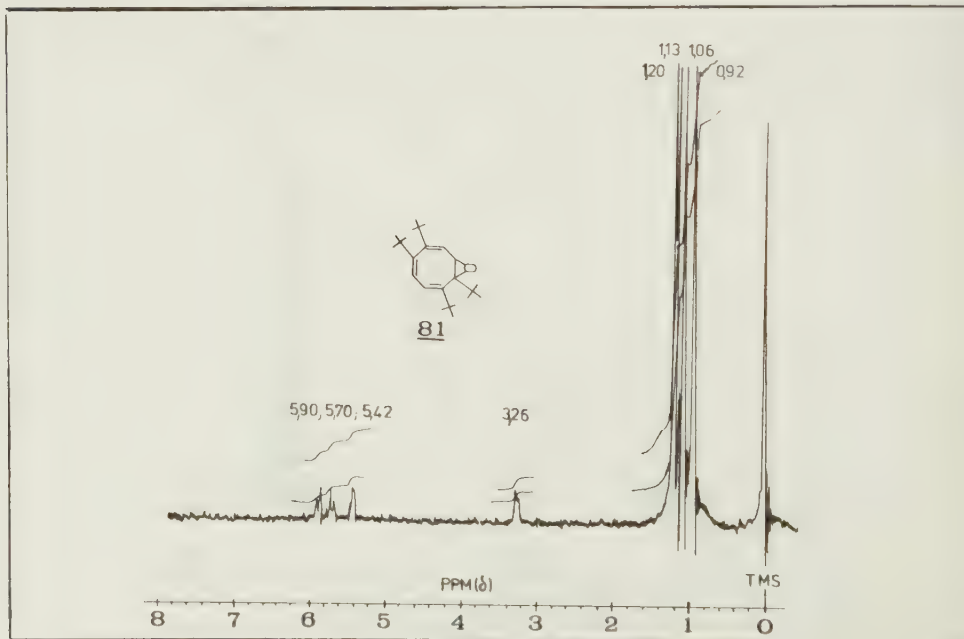
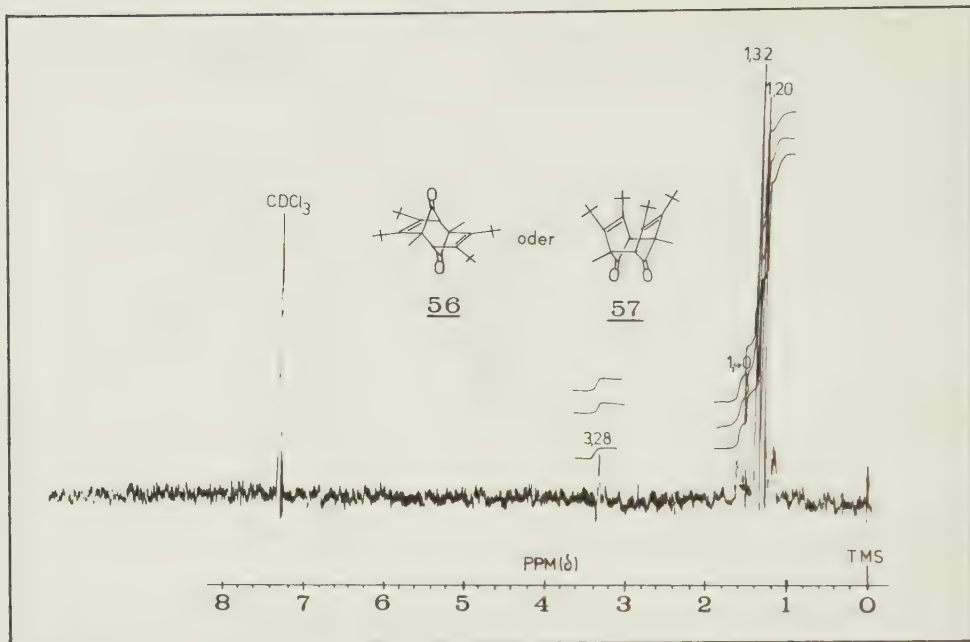
3.5.3 1.3.5.7-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen(34):

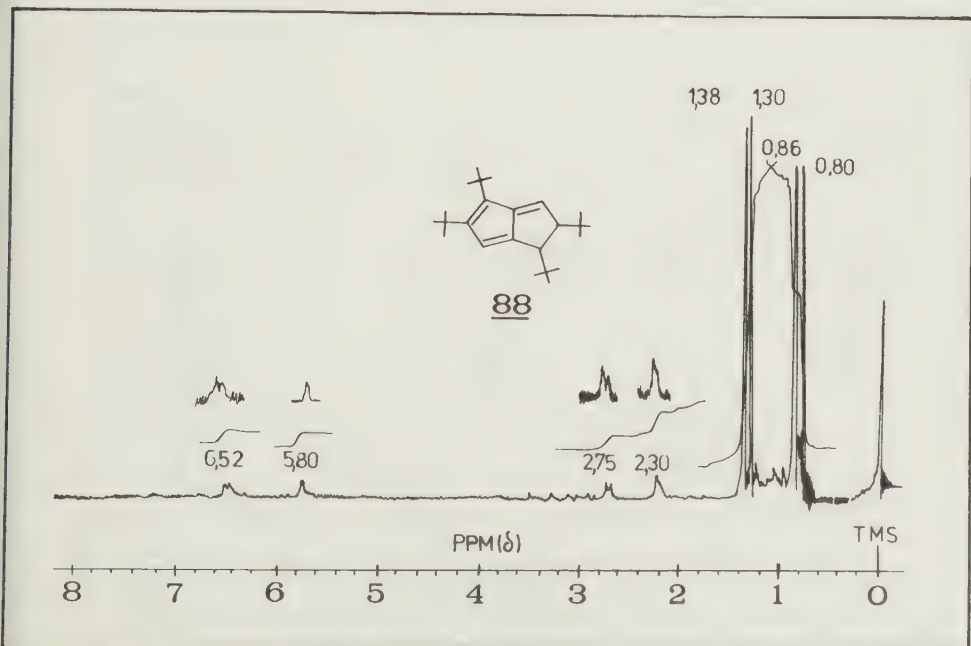
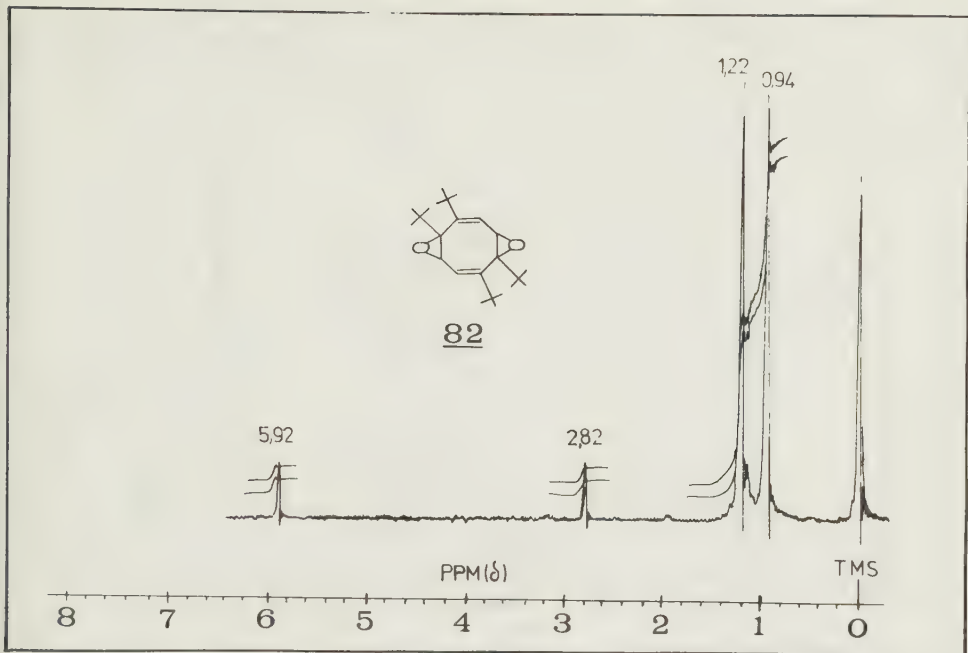
Das Cyclooctatetraen wurde unter N_2 in der Ampulle eingeschmolzen und 40 min. lang auf $200^{\circ}C$ erhitzt. Wie eine analytische Dunnschicht-Chromatographie, sowie das NMR-Spektrum zeigten, war die Substanz unverändert geblieben. Die Prozedur wurde 15 min. bei $260^{\circ}C$ wiederholt. Auch unter diesen Bedingungen ergab sich keine Veränderung.

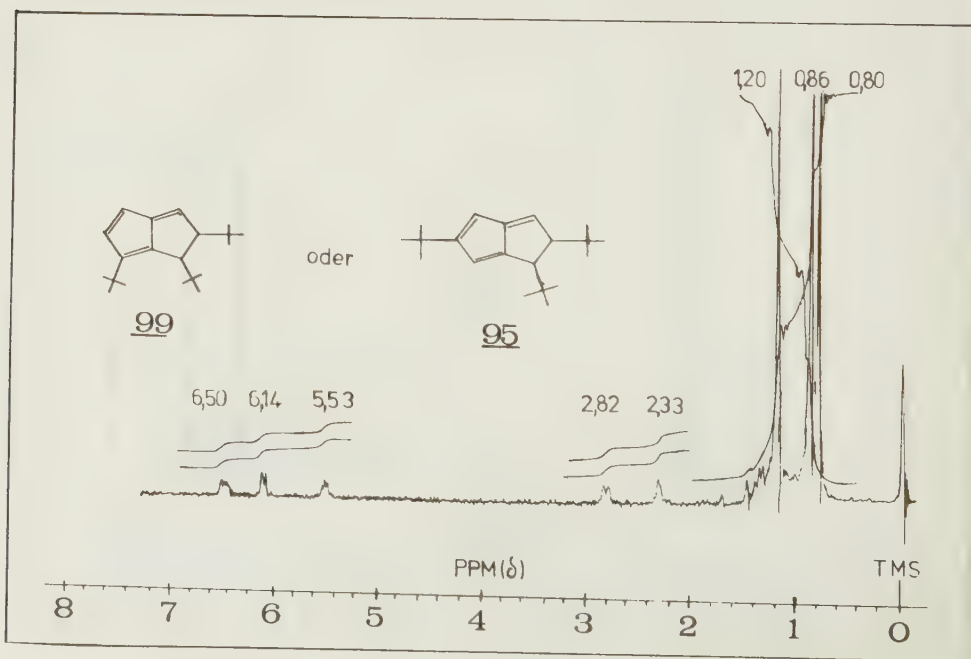
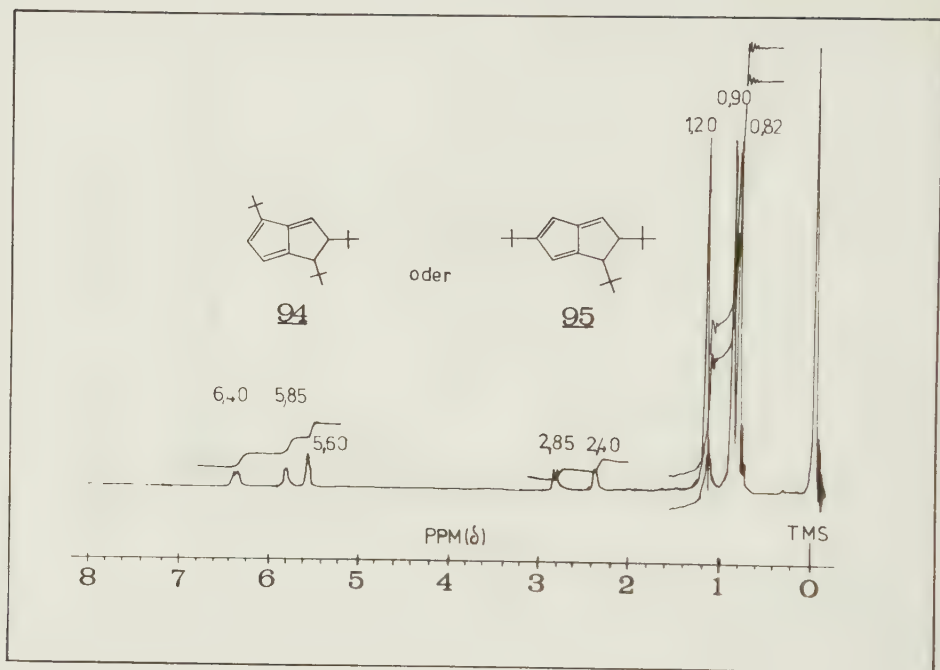
E. Spektren.

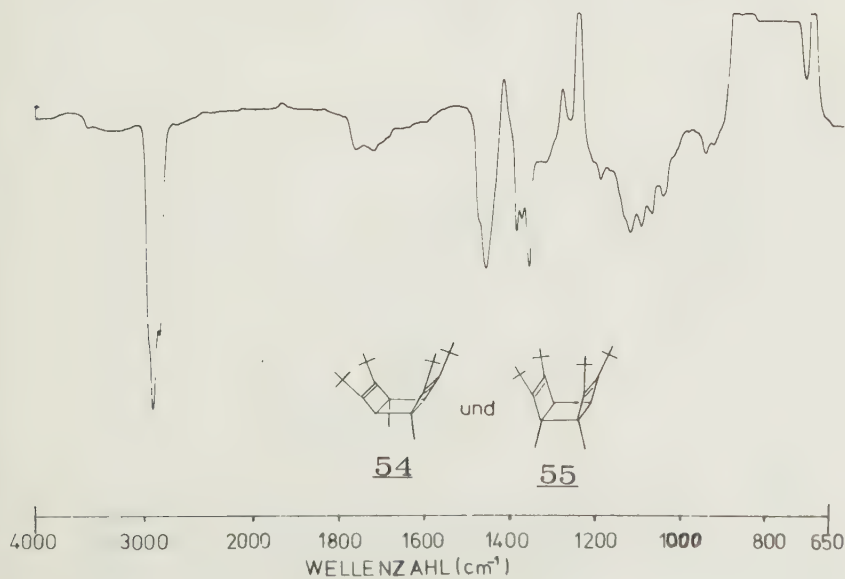
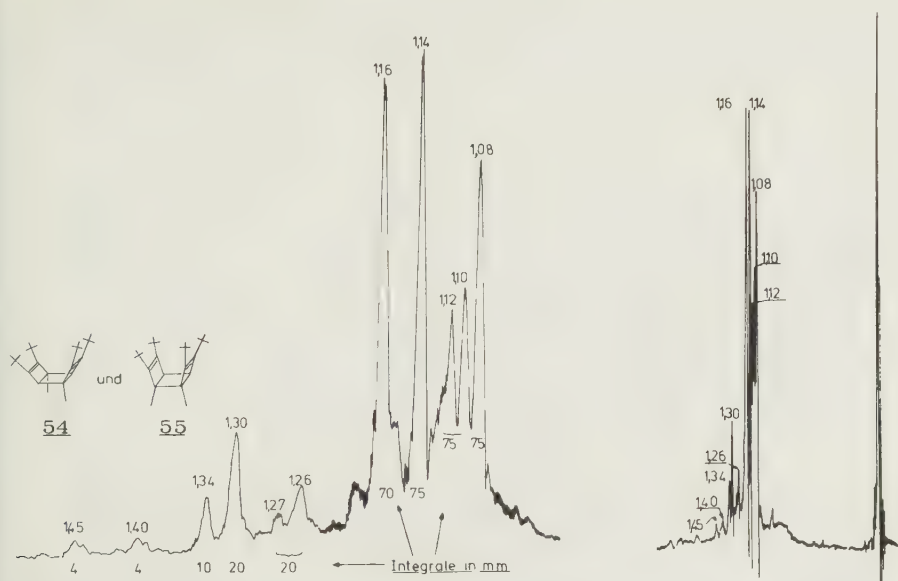


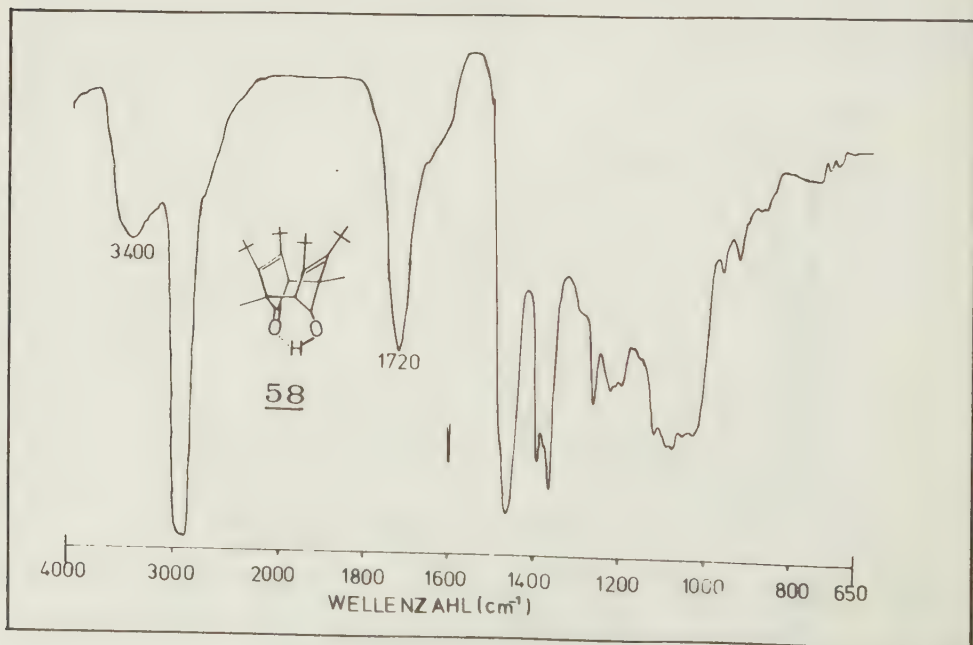
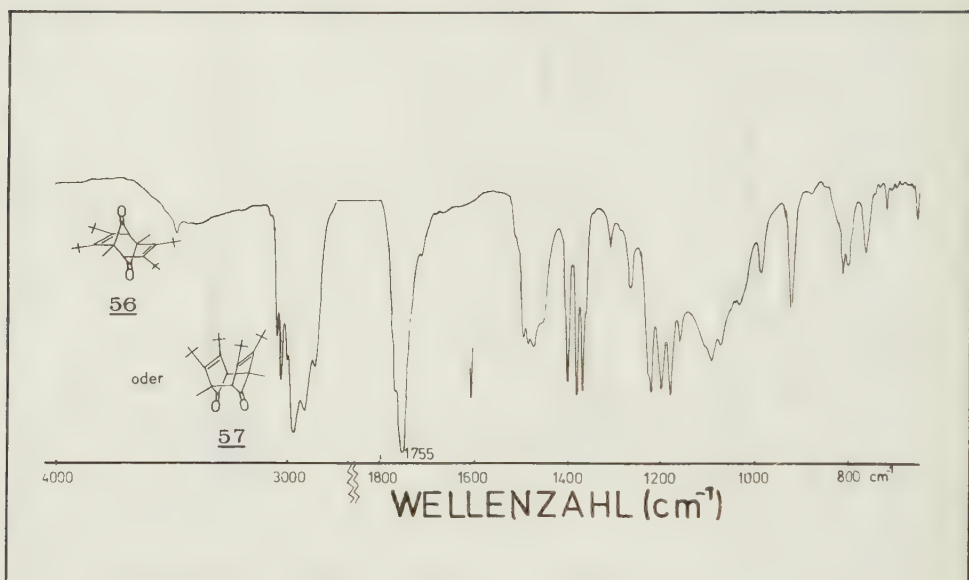


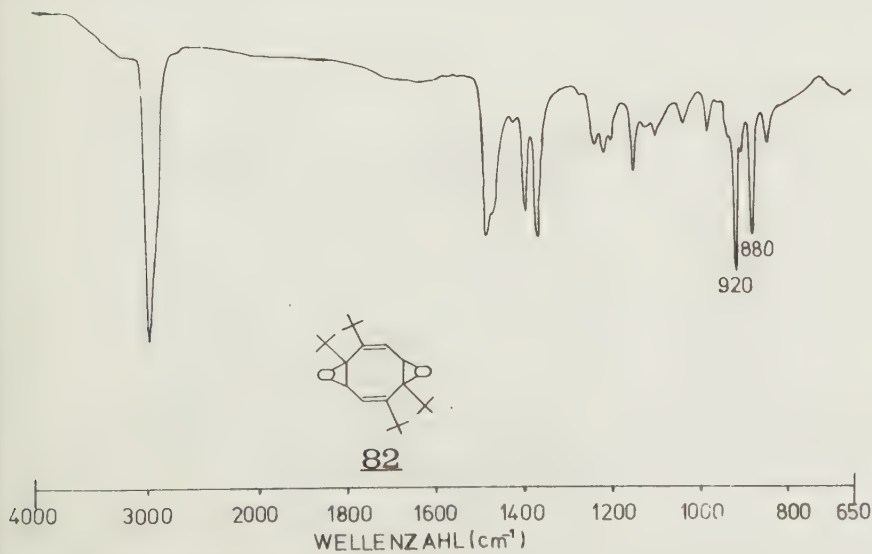
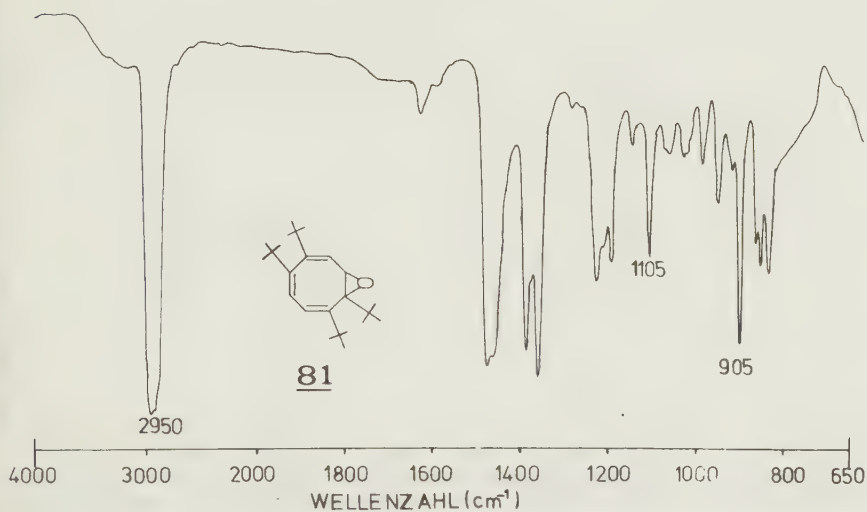


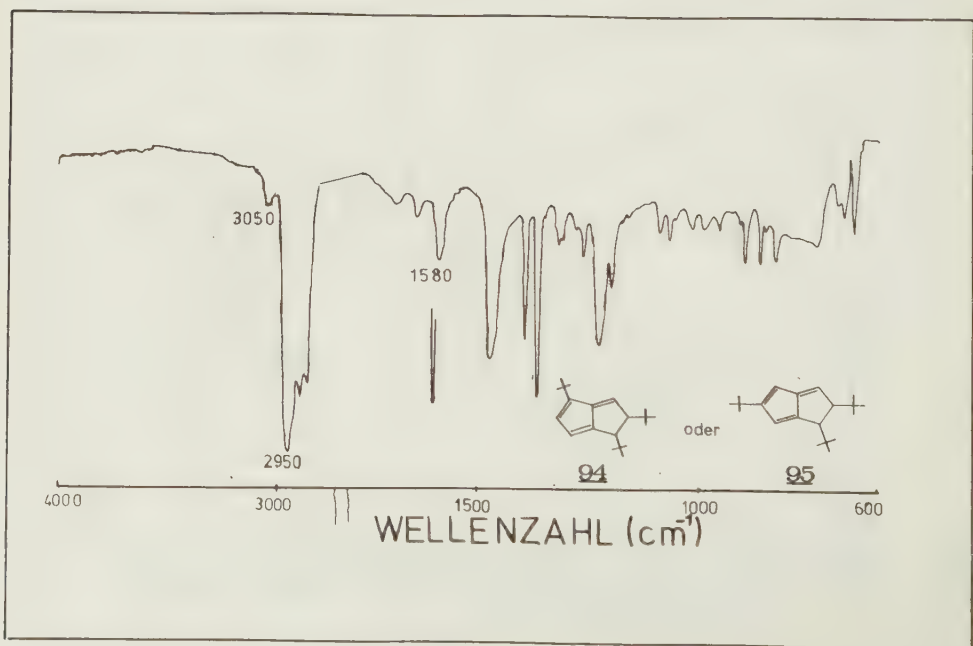
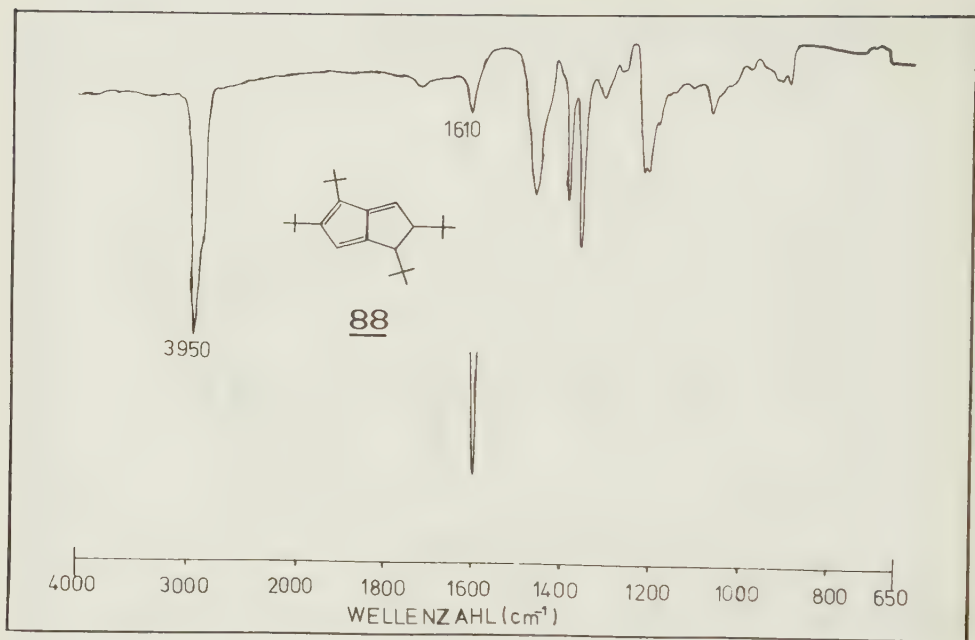


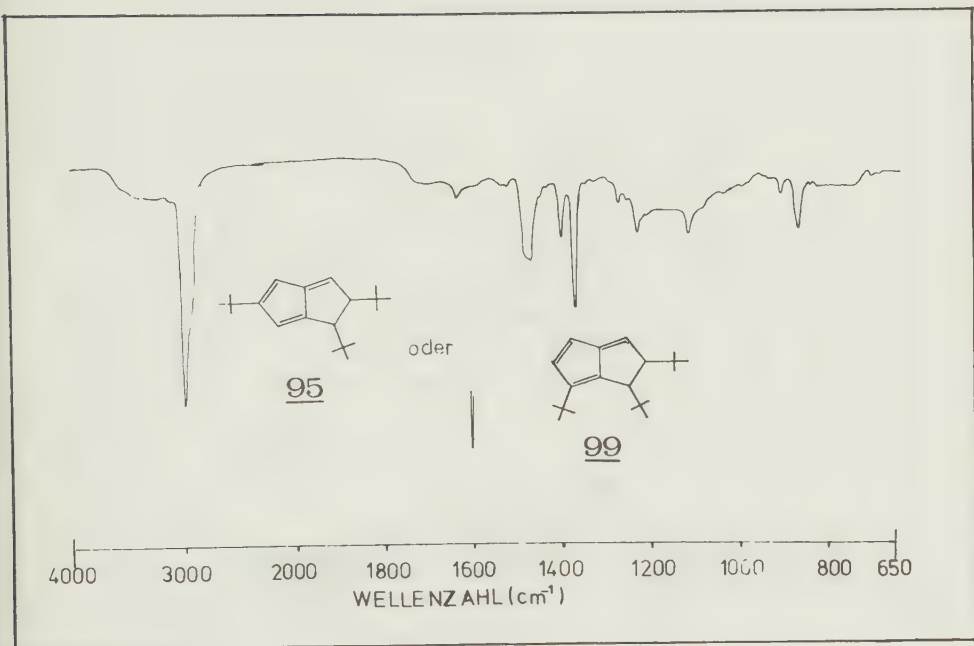


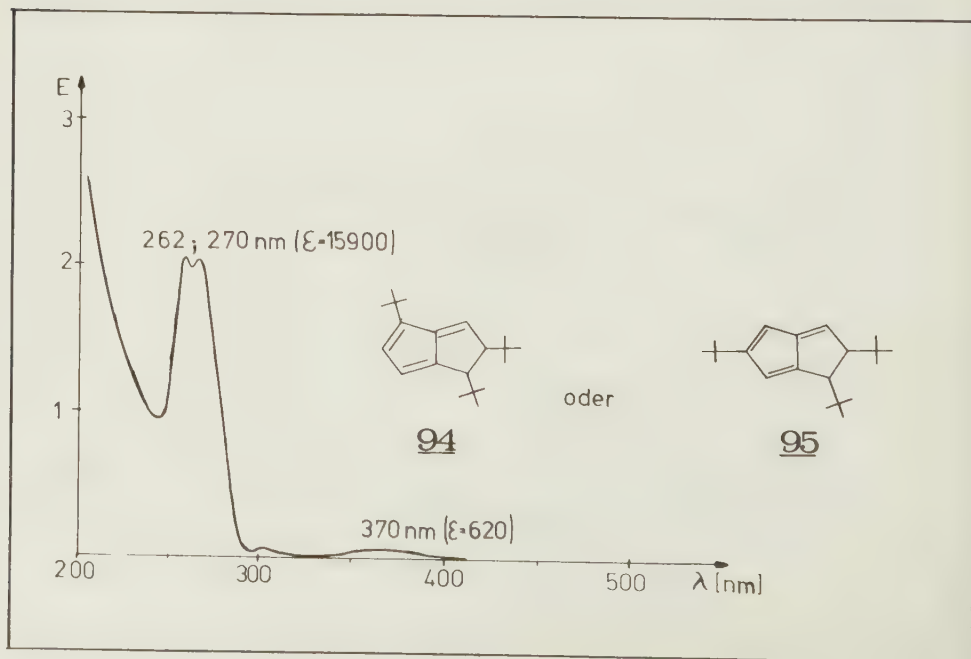
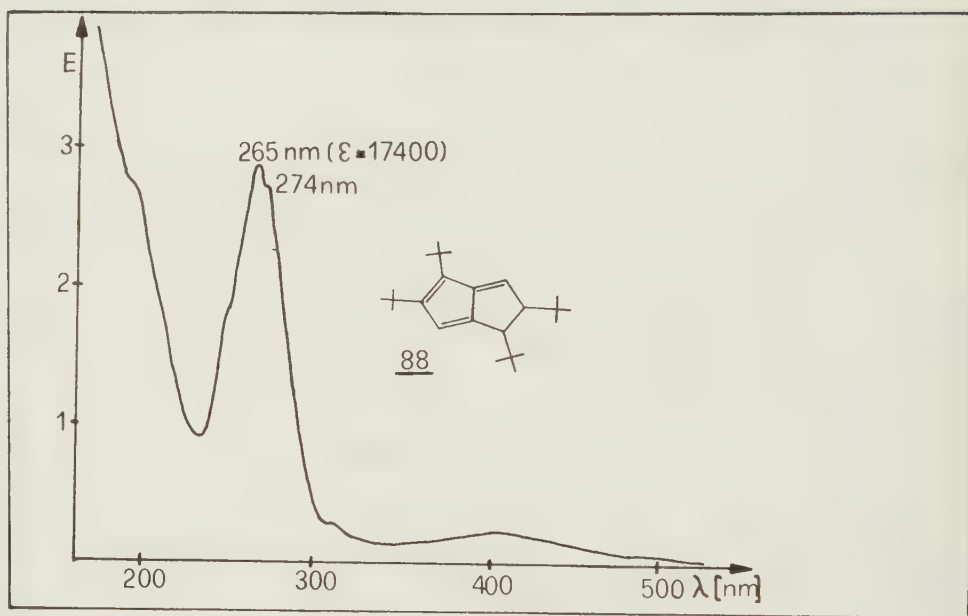


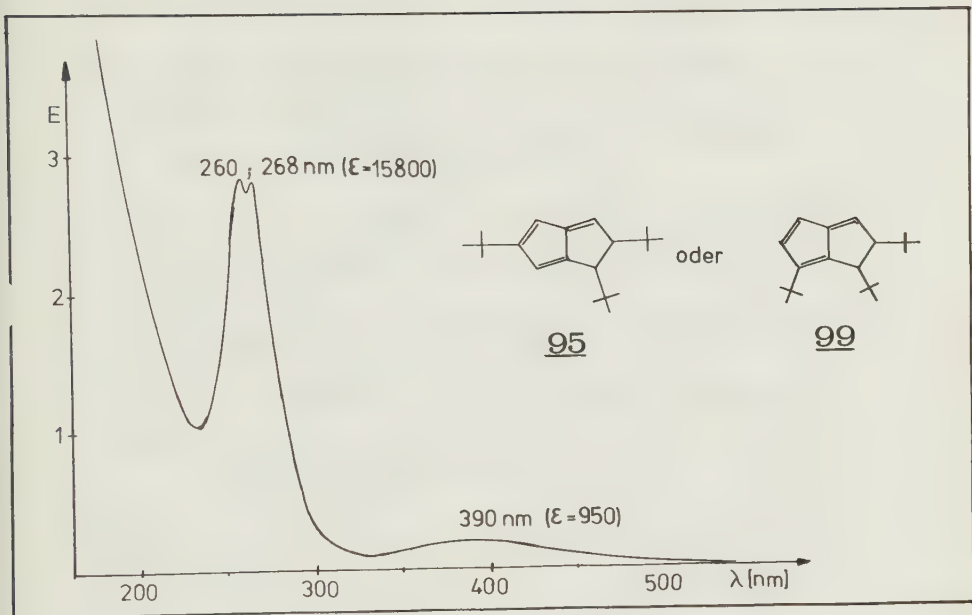












F. Literatur.

- 1) M.J.S. DEWAR und H.W. KOLLMAR; J.Amer.Chem.Soc.,
97, 2933(1975)
- 2) W.J. HEHRE und J.A. POPLE; J.Amer.Chem.Soc.,
97, 6941(1975)
- 3) G.W. WHELAND; J.Chem.Phys., 2, 474(1934)
C.A. COULSON; J.Chem.Phys., 15, 151(1947)
H.C. LONGUETT-HIGGINS und K.L. Mc. EWENS; J.Chem.Phys.,
26, 719(1957)
- 4) N.L. ALLINGER und J.C. TAI; Theoret.Chim.Acta (Berlin),
12, 29(1968)
- 5) W.Th. BORDEN; J.Amer.Chem.Soc., 97, 5968(1975)
- 6) C.Y. LIN und A. KRANTZ; J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1972, 1111
A. KRANTZ, C.Y. LIN und M.D. NEWTON; J.Amer.Chem.Soc.
95, 2744(1973)
- 7) O.L. CHAPMAN, C.L. Mc INTOSH und J. PACANSKY; J.Amer.Chem.Soc.,
95, 614(1973)
O.L. CHAPMAN, D. DE LA CRUZ, R. ROTH und J. PACANSKY;
J.Amer.Chem.Soc., 95, 1337(1973)
- 8) S. MASAMUNE, M. SUDA, H. ONA und L.M. LEICHTER;
J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1972, 1268
- 9) A. ALZERRECA, Dissertation, Marburg 1974
- 10) G. MAIER und U. MENDE; Angew.Chem., 80, 532(1968)
- 11) G. MAIER und H.P. REISENAUER; Tetrahedron Letters,
40, 3591(1976)
- 12) H. HARTAN; Dissertation, Marburg 1976
- 13) G. MAIER und M. SCHNEIDER; Angew.Chem., 83, 885(1971)
- 14) F. BOBLET; Dissertation, Marburg 1972
- 15) B. HOPPE; Dissertation, Marburg 1973
- 16) A. KEKULÉ; Bull.Soc.Chim.France, 3, 98(1865)
Liebigs Ann.Chem., 137, 129(1866)
- 17) F.A.L. ANET; J.Amer.Chem.Soc., 81, 671(1962)
F.A.L. ANET, A.J.R. BOURN und Y.S. LIN; J.Amer.Chem.Soc.,
86, 3576(1964)
- 18) A.L. COPE, A.C. HAVEN, F.L. RAMP und E.L. TRUMBULL;
J.Amer.Chem.Soc., 74, 4867(1952)

- 19) E. VOGEL, O. ROOS und K.-H. DISCH; Liebigs Ann.Chem.,
653, 55(1962)
- 20) H. ÖDIGER und F. MÖLLER; Angew.Chem., 79, 53(1967)
- 21) D. SEEBACH: "Isocyclische Vierringverbindungen" in
HOUBEN-WEYL: "Methoden der Organischen Chemie", Band IV/4
- 22) R. CRIEGEE; Angew.Chem., 74, 703(1962)
- 23) G. FRITSCHI; Dissertation, Karlsruhe 1971
- 24) M. WIEßLER; Institut für experimentelle Toxikologie und
Chemotherapie, Heidelberg.
- 25) E. MÜLLER, K. LEY und W. KIEDAISCH; Chem.Ber., 87, 1605(1954)
- 26) T. MATSURA und K. OGURA; Tetrahedron 24, 6167(1968)
- 27) R.R. GRINSTEAD; Biochemistry 3, 1308(1964)
- 28) D.E. GWYNN, G.M. WHITESIDES und J.D. ROBERTS;
J.Amer.Chem.Soc., 87, 2862(1965)
- 29) F.A.L. ANET und A.L. BOCK; J.Amer.Chem.Soc., 90, 7130(1968)
- 30) D. BRYCE-SMITH, A. GILBERT und J. GRZONKA; Angew.Chem.,
83, 804(1971)
- 31) R.N. WARRENER, E.E. NUNN und M.N. PADDON-ROW;
Tetrahedron Letters, 1976, 2355
- 32) R. CRIEGEE, B. MARCHAND und H. WANNOWIUS; Liebigs Ann.Chem.,
550, 118(1942)
- 33) L.A. PAQUETTE, M. OKU, W.E. HEYD und R.H. MEISINGER;
J.Amer.Chem.Soc., 96, 5815(1974)
- 34) R. CRIEGEE und R. ASKANI; Angew.Chem., 80, 531(1968)
- 35) M. JONES jun. und L.O. SCHWAB; J.Amer.Chem.Soc.,
90, 6549(1968)
- 36) I. TANAKA; J.Chem.Soc.Japan, Pure Chem.Sect., 75, 212(1954)
- 37) M. KUBO und I. TANAKA; J.Chem.Soc. Japan, Pure Chem.Sect.,
75, 100(1954)
- 38) T.J. KATZ, M. ROSENBERGER und R.K. O'HARA; J.Amer.Chem.Soc.,
86, 249(1964)
- 39) H. HOPF und L. EISENHUTH; J.Amer.Chem.Soc., 96, 5667(1974)
Herrn Prof. Hopf, Universität Würzburg, sei für seine
ausführlichen Privatmitteilungen an dieser Stelle auf das
herzlichste gedankt.

- 40) R. KAISER und K. HAFNER; Angew.Chem., 82, 877(1970)
86, 862(1974)
- 41) H.J. DAUBEN und D.J. BERTELLI; J.Amer.Chem.Soc.,
83, 4657 und 4659(1961)
- 42) E. VOGEL und F. HOGREFE; Angew.Chem., 86, 779(1974)
- 43) K. HAFNER und U. SÜSS; Angew. Chem., 85, 626 (1974)
- 44) H. BÖHME; Chemische Berichte, 70, 379(1937)
- 45) Übersichtsartikel: H.E. HALLAM; Ann.Rep.Progr.Chem., 67, 117(1970)
H.E. HALLAM; Phys.Blätter, 28, 555(1972)
H.E. HALLAM; "Vibrational Spectroscopy of
Trapped Species"; Wiley, London 1973
- 46) B. MEYER: "Low Temperatur Spectroscopy", American Elsevier,
New York 1971

Lebenslauf

=====

Claus Haacke; geb. am 27. 3. 1946 in Endbach

Eltern: Feinmechaniker Hans Haacke und Hanna, geb. Herrmann

1952 - 1957 Besuch der Volksschule in Endbach und der Grund-
schule in Frankfurt/Rödelheim.

1957 - 1961 Besuch der Freiherr-vom-Stein-Schule in Gladenbach

1961 - 1966 Besuch der Liebig-Schule, mathematisch-naturwissen-
schaftliches Gymnasium, in Gießen.

1966 Abitur

1966 - 1967 Wehrdienst

Seit 1968 Chemiestudium an der Philipps-Universität, Marburg

1970 Vordiplom

1972 - 1973 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Maier

1973 Hauptdiplom

1974 Beginn der Doktorarbeit unter Anleitung von
Prof. Maier.

Seit 1974 Assistententätigkeit in den Praktika des Fachbereichs
Chemie der Philipps-Universität, Marburg.

